Band 151 März 1957 Heft 1

UNIVERSITY OF HAWAII
LIBRARY
MAY 18 '57

KOLLOID ZEITSCHRIFT

ZEITSCHRIFT FÜR REINE UND ANGEWANDTE KOLLOIDWISSENSCHAFT
EINSCHLIESSLICH DER MAKROMOLEKULAREN SUBSTANZEN

Organ für die Veröffentlichungen der Kolloid-Gesellschaft. Zur Zeit vereinigt mit den **Kolloid-Beiheften**

Herausgegeben von

F. HORST MÜLLER — MARBURG/LAHN
JOACHIM STAUFF — FRANKFURT/MAIN

Patentteil: **J. REITSTÖTTER,** München

INHALT

Originalarbeiten

Aus der Universität Kiel, Lehrfach für Kolloidchemie

Thiele, Heinrich und Klaus Hallich, Kapillarstrukturen in ionotropen Gelen (mit 22 Abbildungen und 1 Tabelle) 1

Aus dem Institut für Kolloidchemie und Kolloidtechnologie des Eötvös Loránd Universität Budapest (Ungarn)

Buzágh, A., J. Szönyi und A. Szécsi, Über die Schrumpfung der Kollagenmembranen (mit 4 Abbildungen) . . . 12

Aus dem Institut für physikalische Chemie der Universität Graz (Österreich)

Kratky, O. und A. Krausz, Über die Herstellung von Faserpräparaten für die vergleichende röntgenographische Messung des kristallinen Anteiles (mit 2 Abbildungen und 1 Tabelle) 14

Aus dem Zentrallaboratorium der Deutschen Erdöl-Aktiengesellschaft, Hamburg

Schram, A., Zur Struktur des Polyäthylens (mit 11 Abbildungen) 18

Aus dem Laboratorium für Kunststoffe der Deutschen Akademie der Wissenschaften zu Berlin

Kästner, Siegfried, Zur Theorie des Abbaus von Kettenmolekülen. III. Über den eindeutigen Nachweis des statistischen Zerfalls (mit 2 Abbildungen) . . . 24

Aus den Instituten für Anorganische und Physikalische Chemie der Technischen Hochschule Graz (Österreich)

Klein, R., Die Zerkleinerungskinetik von praktisch homöodispersen Sand (mit 3 Abbildungen und 2 Tabellen) 27

Aus der Jugoslawischen Akademie der Wissenschaften und dem Institut für Leichtmetalle, Zagreb (Jugoslawien)

Stubičan, V., S. Težak und M. Wrischer, Über einige Eigenschaften der Kieselsäure in Bentoniten (mit 9 Abbildungen und 15 Einzeldarstellungen) . 33

Aus dem Silikose-Labor der Medizinischen Forschungsanstalt der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften, Göttingen

Stöber, Werner, Zur Berechnung des Polykondensationsgleichgewichtes der Kieselsäuren (mit 1 Abbildung und 2 Tabellen) 42

Fortsetzung siehe 2. Umschlagseite

VERLAG VON DR. DIETRICH STEINKOPFF · DARMSTADT

Mit 99 Abbildungen in 112 Einzeldarstellungen und 14 Tabellen

Postverlagsort: Darmstadt

INHALT (Fortsetzung)

Aus der Gewerkschaft Elwerath, Erdölwerke Hannover

Engelhardt, W. v. und A. v. Smolinski, Die Reaktion von Polyphosphaten mit Tonmineralen (mit 5 Abbildungen und 5 Tabellen) 47

László, Z. (Budapest), Zur Klärung der Wechselstromelektroosmose VIII (mit 2 Abbildungen und 1 Tabelle) 52

Aus dem Karolinen-Kinderspital der Stadt Wien (Österreich)

Solé, Alphons, Untersuchung über die Bewegung der Teilchen im Stagogramm und Influenzstagogramm (mit 16 Abbildungen) 55

Aus dem Ospedale Maggiore Triest (Italien)

Koch, Carlo, Über Doppelbildungen (Dubletten) und gleichartige Erscheinungen in trockenen Tropfen hochmolekularer Flüssigkeiten (Dextran, Polyvinylpyrrolidon) (mit 16 Abbildungen) 62

Riehl, N. (München), Zum Zusammenhang zwischen elektrischer Leitfähigkeit und Energiewanderung in Proteinen (mit 4 Abbildungen in 6 Einzeldarstellungen und 1 Tabelle) 66

Wissenschaftliche Kurzberichte

From the Chemical Laboratories, University of Allahabad (India)

Prakash, Satya and Ashim Kumar Gosh, A Note on the Influence of Ultrasonic Waves on the Conductivity of Colloidal Solutions (with 1 table) 72

Aus dem Scientific Research Institute, Ltd. 31 Kamifuji (Hongo), Tokyo (Japan)

Yamaguchi, Sh., Untersuchung des thermalen Verhaltens des Klebemittels durch Elektronenbeugung (mit 3 Abbildungen) 73

Buchbesprechungen 74

Zur Besprechung eingegangene Bücher . . 75

Referate 76

Einführung in die Mikrowellenphysik

Von Prof. Dr. **G. Klages**
Physikalisches Univ.-Institut Mainz
(Wissenschaftliche Forschungsberichte, Band 64)

XI, 279 Seiten mit 135 Abbildungen. 1956. Brosch. DM 29,—, Ganzln. DM 31,—

Aus dem Inhalt: I. Leitungswellen · II. Hohlrohrwellen · III. Resonanzkreise
IV. Erzeugung und Nachweis · V. Meßgeräte und -methoden
VI. Mikrowellenstrahler · Literatur · Sachregister

VERLAG VON DR. DIETRICH STEINKOPFF · DARMSTADT

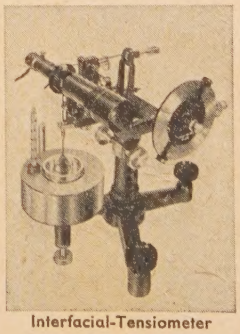
Gesucht werden:

Kolloid-Zeitschrift
Bände 16, 79, 81, 82, 86, 89–95, 99, 100, 109,
135 (evtl. nur Heft 1),
140 (evtl. nur Heft 2–3)

Kolloid-Beihefte
Bände 7, 51–54

Angebote erbeten an:

Verlag Dr. Dietrich Steinkopff
Darmstadt · Holzhofallee 35



Interfacial-Tensiometer
nach Lecomte du Noüy

KRÜSS

Mikro-Photometer
Monochromatoren
Spektrographen
Spektroskope
Kolorimeter
Tensiometer
Photometer

A. KRÜSS
HAMBURG 39a

KOLLOID-ZEITSCHRIFT

zur Zeit vereinigt mit den **Kolloid-Beiheften**

Band 151 | März 1957 | Heft 1

Aus der Universität Kiel, Lehrfach für Kolloidchemie

Kapillarstrukturen in ionotropen Gelen

Von Heinrich Thiele und Klaus Hallich

Mit 22 Abbildungen und 1 Tabelle (Eingegangen am 11. Juni 1956)

1. Übersicht

Bei der Bildung ionotroper Gele wurde außer der geordneten Fixierung der Teilchen senkrecht zum Ionenstrom zu einem doppelbrechenden Gel (1) noch eine andere Art der Strukturierung gefunden, welche man in Richtung der Ionendiffusion sieht. Diese Dehydratationswege wurden bei zentrifugalem Ionenstrom als Asteride beschrieben (2). Bei frontalem Ionenstrom erhielten Thiele und Andersen ionotrope Gele mit in Diffusionsrichtung gelegenen Kapillaren (3). Diese Kapillarenbildung bei der ionotropen Sol/Gelumwandlung wurde genauer untersucht. Alle Versuche wurden mit Alginat ausgeführt, wenngleich sich Kapillaren auch bei ionotropen Gelen anderer Polyelektrolyte wie Zelluloseglykolat, Pektat und vielen anderen bilden.

Der chemische Vorgang bei der Bildung von Alginatgelen kann formal durch die Gleichung angegeben werden

$$2\,Na^+(Alginat)^- + Me^{2+}(NO_3)_2^{2-} \rightleftarrows Me^{2+}(Alginat)_2^{2-} + 2\,Na^+NO_3^-.$$

Das schwerlösliche Me-alginat fällt als Gel aus. Dabei findet eine Dehydratation statt, kenntlich daran, daß beim Hinzufügen von festem Me-nitrat zum Sol nach Verbrauch allen Na-alginats – das ist nach Beendigung der Gelbildung – neben dem Gel eine wäßrige Lösung übrig bleibt, welche außer einem Teil des gebildeten Na-nitrats auch überschüssiges Me-nitrat enthält. Statt der Nitrate kann man ebenso gut auch andere lösliche Salze verwenden. Verallgemeinert und unter Berücksichtigung der Dehydratation läßt sich formulieren

$$\text{Sol} + \text{Elektrolyt 1} \rightleftarrows \text{Gel} + \text{Elektrolyt 2} + \text{Wasser}.$$

Bei der ionotropen Gelbildung kann nun die Trennung von Gel und Flüssigkeit als tropfige Entmischung erfolgen. Bald nach Beginn der Gelbildung werden Tröpfchen abgeschieden. Diese sind gleichmäßig verteilt und nehmen einen Teil des bei weiterem Fortschreiten der Gelbildung freiwerdenden Wassers auf. Sie vereinigen sich nicht oder mischen sich mit dem Sol, sondern wandern im Sol vor der Zone der Gelbildung her und prägen dem Gel die Struktur von Kapillaren auf.

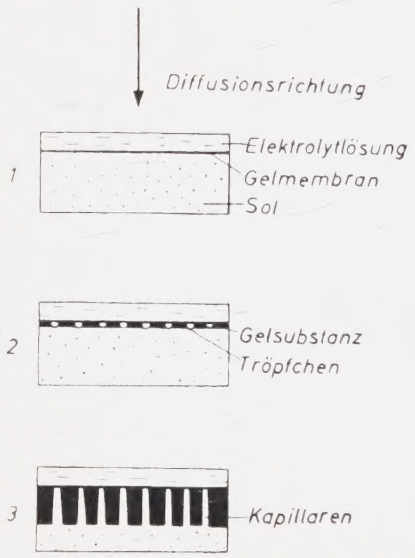


Abb. 1. Schema der Kapillarenbildung

Die Wandungen der Kapillaren bestehen aus der Gelsubstanz, dem Me-alginat. Den Inhalt der Kapillaren bildet eine verdünnte, wäßrige Elektrolytlösung. Abb. 1 zeigt ein Schema der Kapillarenbildung bei frontalem Ionenstrom.

Abb. 2 und 3 sind Mikroaufnahmen der Kapillaren in einem Gel von Kupferalginat in Aufsicht und im Längsschnitt.

Diffundieren also Ionen in Lösungen von Polyelektrolyten, so bilden sich im Gel unter bestimmten Bedingungen runde, gleichmäßige, langgestreckte, kapillare Röhren, welche parallel aneinander liegen.

Eine tropfige Entmischung allein ist bei kolloiden Systemen seit langem bekannt und schon von Hardy beim Abkühlen des ternären Gemisches Gelatine-Was-

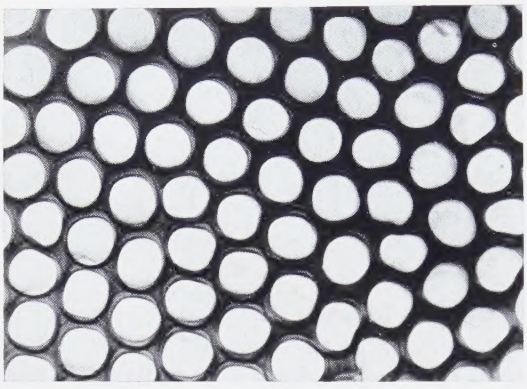


Abb. 2. Kapillaren durch Eindiffundieren von Cu-Ionen in Na-Alginat. Mit Rutheniumrot angefärbt. 170fach

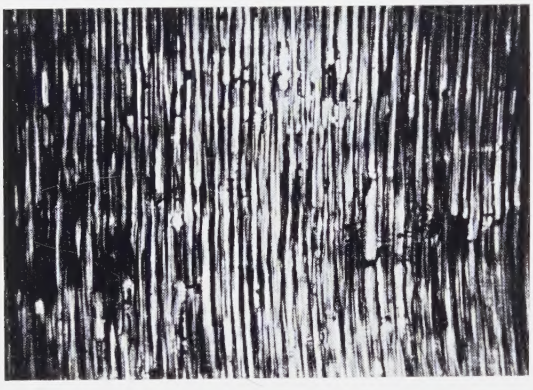


Abb. 3. Längsschnitt, lange, gleichmäßige Kapillaren. Mit Rutheniumrot angefärbt. 52fach

ser-Alkohol untersucht worden (4). Hardy fand eine Abscheidung von flüssigen Tröpfchen mit einem Durchmesser bis zu 10 μ. Bungenberg de Jong und Kruyt haben diese Koacervate eingehend untersucht und ihre Bildungsbedingungen festgelegt (5).

2. Versuchsanordnung

a) Darstellung der Sole

Für die Reproduzierbarkeit der Kapillarenbildung ist es wichtig, ein definiertes Alginat zu verwenden. Wir haben ein norwegisches Alginat verwendet[1]). Die auf Trockensubstanz berechnete Menge Alginat wurde in bidestilliertes Wasser gegeben und mit einem elektrischen Schnellrührer im Laufe einer Stunde einige Male kräftig durchgerührt. Danach wurde filtriert. 2%ige Sole lassen sich durch Papierfilter filtrieren, bei höheren Konzentrationen muß ein Koliertuch verwendet werden.

b) Darstellung der Gele

Die Gele müssen drei Voraussetzungen erfüllen. Sie müssen einmal durch einen möglichst gleichmäßigen frontalen Ionenstrom gebildet sein. Zweitens muß der Kapillarendurchmesser von der Seite des Elektrolyten und von der Seite des Sols gemessen werden können. Schließlich müssen bei der Gelbildung alle Hilfsmittel vermieden werden, welche einen Einfluß auf die Kapillaren ausüben können.

Nach manchen Vorversuchen hat sich die folgende Methode als zweckmäßig erwiesen. Das Sol wird etwa 1,5 cm hoch in ein Glasschälchen gegeben. Mit einer Pinzette wird ein Ring aus Kork oder Gummi vom inneren Durchmesser 3 cm, äußeren Durchmesser 3,5 cm und einer Dicke von 0,2 cm auf die Soloberfläche gebracht. Er sinkt wegen seiner geringeren Dichte oder wegen des Benetzungsverzuges nicht unter. Aus einer Pipette tropft man nun die Elektrolytlösung vorsichtig auf die Soloberfläche. Vom Rande des Ringes beginnend wird die ganze Fläche im Ring mit Lösung überdeckt. Obwohl die Elektrolytlösung eine höhere Dichte hat, sinkt sie nicht im Sol zu Boden, weil die sofort gebildete Membran am Ring haftet.

Wegen der Abhängigkeit des Kapillarendurchmessers von der Zeit der Gelbildung muß man eine bestimmte Zeit einhalten. Die Gelbildung wurde hier stets nach 50 Minuten unterbrochen, das Gel wurde mit Wasser abgespült und unter Wasser aufbewahrt.

c) Messung

Man bringt das Gel in eine Glasschale mit isotropem Boden und bestimmt den Durchmesser der Kapillaren im Mikroskop im normalen oder polarisierten Licht mit Hilfe eines geeichten Okularmikrometers. Meist reicht eine 100fache Vergrößerung aus. Die Ablesegenauigkeit beträgt $\pm$ 5 μ. Die angegebenen Durchmesser sind Mittelwerte von Messungen an mehreren Kapillaren, der durch Mittelwertbildung bedingte Fehler ist ionenspezifisch.

Zur Verstärkung des Kontrastes kann man die Gele anfärben. Hierzu eignet sich eine wäßrige Lösung von Rutheniumrot oder Trypaflavin. Für eine gleichmäßige Anfärbung wird das Gel in der Färbflüssigkeit auf dem Schwingtisch bewegt.

3. Einfluß der Ionen

a) Kationen

Die Kapillarenbildung wurde bei den Alginaten folgender Metalle untersucht: Be, Ca, Sr, Ba, Al, Tl, Pb, La, Zr, Fe, Co, Ni, Cu, Ag, Cd. Zur Darstellung der Gele wurden 1-normale Lösungen der Metallnitrate verwendet. Es ergab sich eine bestimmte Ionenspezifität.

Zuvor soll eine allgemeine Erscheinung erörtert werden: Bei allen Gelen nimmt der Durchmesser der Kapillaren von der Elektrolytseite zur Solseite hin zu. Dieses Verhalten kann folgendermaßen erklärt werden: Bei der vollständigen ionotropen Umwandlung eines Soles in ein Gel bleibt, ähnlich der ungeordneten Gelbildung, neben dem Gel eine wäßrige Lösung übrig. Das Kapillarvolumen reicht also nicht zur Aufnahme allen freiwerdenden Wassers aus. Betrachtet man den Verlauf der Gelbildung, so wird man annehmen müssen, daß nur ein Teil des Wassers an die Kapillaren abgegeben wird, während der Rest sich mit dem angrenzenden Sol mischt. Bei der Umwandlung dieses verdünnteren Soles in ein Gel ist die Dehydratation stärker als bei einem konzentrierteren

[1]) A. S. Protan in Drammen, Norwegen.

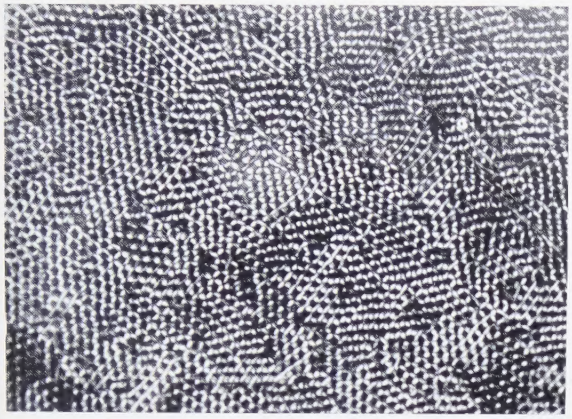


Abb. 4. $Cu(NO_3)_2$, 1-normal, 50 Minuten. Mit Trypaflavin angefärbt, im polarisierten Licht, 45fach vergrößert, Durchmesser 35 μ

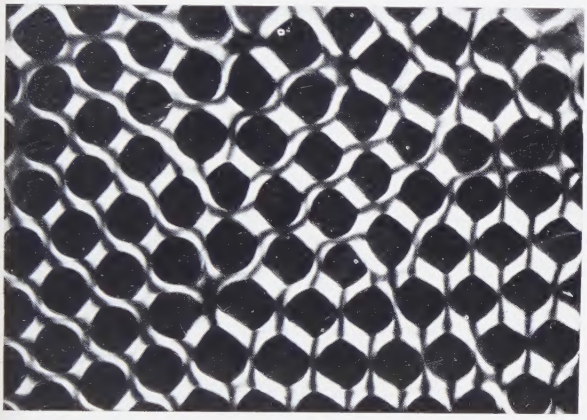


Abb. 5. $Cu(NO_3)_2$, 1-normal, 50 Minuten. Mit Trypaflavin angefärbt, im polarisierten Licht, 175fach vergrößert, Durchmesser 35 μ

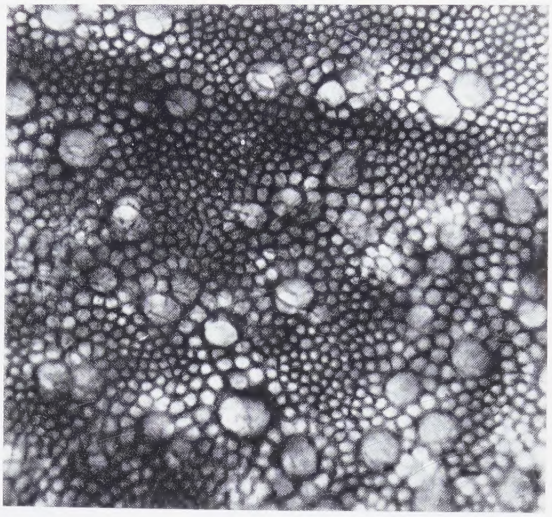


Abb. 6. $Cd(NO_3)_2$, 1-normal, nicht angefärbt, 22 $\times$. Durchmesser 46 μ und 120 μ

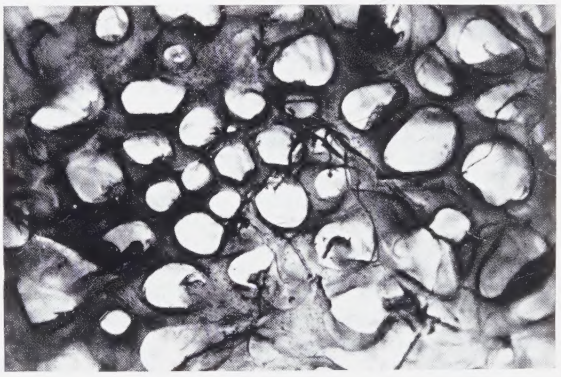


Abb. 7. $Ca(NO_3)_2$, 1-normal, 40fach

Sol. Durch die laufende Verschiebung des Verhältnisses von Gelsubstanz zu Wasser zugunsten des Wassers kann dann die fortschreitende Vergrößerung der Kapillaren erfolgen.

1. Bleialginat zeigt von allen Gelen die kleinsten Kapillaren, ihr Durchmesser beträgt, von der Solseite betrachtet, im Mittel 8 μ, der Abstand der Kapillaren voneinander, gemessen von Rand zu Rand, 3 μ. Daneben können einige wenige größere Kapillaren vom Durchmesser 23 μ beobachtet werden, sie liegen sehr weit voneinander entfernt. Da hier der Durchmesser bei 500facher Vergrößerung gemessen wurde, beträgt die Ablesegenauigkeit $\pm$ 2 μ. Wegen des zu schwachen Kontrastes ist eine Beobachtung von der Elektrolytseite her nicht möglich, der Durchmesser dürfte hier unterhalb von 5 μ liegen. Im Vergleich zu den anderen Metallionen ist das Kapillarenbild beim Bleialginat wegen der Trübung recht undeutlich, eine Beobachtung im polarisierten Licht ist nicht möglich.

2. Beim Kupferalginat sind die Kapillaren sehr regelmäßig ausgebildet und im unpolarisierten und polarisierten Licht gut zu beobachten. Ihr Durchmesser von der Solseite beträgt 35 μ, von der Elektrolytseite 8 μ. Abb. 4 und 5 zeigen Kupferalginate von der Solseite im polarisierten Licht betrachtet.

3. Cadmium: Der Kapillarendurchmesser von der Elektrolytseite liegt zwischen 6 μ und 12 μ, von der Solseite beträgt er 46 μ. Daneben sind größere, regelmäßig über das Gel verteilte Kapillaren vom Durchmesser 120 μ zu beobachten, diese sind entstanden durch Zusammenfließen mehrerer kleinerer Kapillaren, wie man an Querschnitten und beim Auf- und Abbewegen des Mikroskoptubus beobachten kann.

4. Berylliumalginat zeigt gleichmäßige Kapillaren mit einem Durchmesser von der Elektrolytseite von 25 μ bis 35 μ und von der Solseite von 70 μ.

5. Calcium: Die Kapillaren sind mit bloßem Auge zu sehen. Infolge ihrer großen Unregelmäßigkeit ist es schwer, einen Zahlenwert für den Durchmesser anzugeben. Bei einer Fehlerbreite von $\pm$ 50 μ liegt der Mittelwert bei 200 μ. Der Abstand zwischen den einzelnen Kapillaren ist gegenüber den anderen Alginaten ebenfalls vergrößert.

6. Strontium: Der Durchmesser von der Elektrolytseite beträgt 90 μ, von der Solseite 100 $\pm$ 25 μ.

7. Barium: Die verwendete Bariumnitratlösung war

0,5-normal. Der Kapillarendurchmesser von der Elektrolytseite beträgt 30 μ, von der Solseite 58 $\pm$ 8 μ.

8. Kobalt, Nickel, Zink: Die Alginate dieser drei Metalle zeigen das gleiche Bild. Von eigentlichen Kapillaren kann nicht mehr die Rede sein. Die Gele sind locker und zeigen große, mehr oder weniger runde Hohlräume und Öffnungen. Will man zum Vergleich mit den anderen Alginaten einen Kapillarendurchmesser angeben, so wäre 350 μ etwa der Mittelwert.

Abb. 8. $Co(NO_3)_2$, 1-normal, 40fach

9. Aluminium: Aluminiumalginat ist viel trüber und leichter zerbrechlich als die Gele der zweiwertigen Metalle. Der Kapillarendurchmesser beträgt von der Elektrolytseite 20 μ, von der Solseite 115 μ.

10. Lanthan: Die Nitratlösung war 0,3-normal. Das Kapillarenbild weicht insofern von dem bisher Besprochenen ab, als die Kapillaren hier weiter voneinander entfernt liegen, der Abstand beträgt im Mittel 100 bis 150 μ. Die Kapillaren sind nicht gestreckt, sondern verlaufen gewunden. Der Durchmesser ist wegen der Unschärfe nicht genau zu messen, er liegt zwischen 25 und 50 μ.

11. Eisen: Fe^{3+}-Ionen bilden ein hartes und brüchiges Gel ohne Kapillaren. Dieses ist auf den niedrigen p_H-Wert der Eisennitratlösung von $p_H = 1$–2 und auf die bei der Gelbildung erfolgende Hydrolyse zurückzuführen. Mit Fe^{2+}-Ionen erhält man ein lockeres und unzusammenhängendes Gel.

12. Zirkon: Beim vierwertigen Zirkon zeigt sich das gleiche Bild wie beim dreiwertigen Eisen.

13. Thallium: Mit einer konzentrierten Lösung von $TlNO_3$ bildet sich ein unregelmäßiges, weiches Gel, an dem eine Beobachtung der Struktur nicht möglich ist.

14. Silber: Eine 1-normale Silbernitratlösung bildet ein trübes Gel mit einigen weit voneinander entfernten großen Kapillaren mit einem Durchmesser von etwa 150 μ. Um bei der größeren Geschwindigkeit der Gelbildung ein Aufwachsen des Geles auf den Boden des Gefäßes zu vermeiden, mußte hier der Versuch nach 20 Minuten beendet werden.

In diesem Zusammenhang sei erwähnt, daß keine Kapillarenbildung beobachtet werden kann, wenn man statt der Metallsalzlösungen Säuren verwendet. H^+-Ionen bilden ein Alginsäuregel, das völlig homogen ist und auch bei 500facher Vergrößerung keine Struktur zeigt.

Durch Austausch der Metallionen eines beliebigen Alginates gegen Wasserstoffionen können jedoch Alginsäuregele mit der dem Metallalginat entsprechenden Kapillarstruktur erhalten werden. Zu diesem Zwecke überschichtet man das umzuwandelnde Gel mit 1-normaler Säure. Nach mehrmaligem Erneuern der Säure und anschließendem Auswaschen mit destilliertem Wasser erhält man schließlich reine Alginsäuregele mit Kapillaren. Dabei schrumpft das Gel um 10–15 % seines Volumens. Durch erneuten Ionenaustausch kann die Alginsäure danach in jedes beliebige Alginat umgewandelt werden.

b) Anionen

Außer der Spezifität der Kationen als Gegenionen wurde auch ein Einfluß der Anionen als Nebenionen erwartet.

Soweit die Löslichkeit der Salze es zuließ, wurden sie in einer Konzentration von 1-normal angewendet. Nitrat, Chlorid, Sulfat und Acetat von Blei, Kupfer und Calcium zeigen keinen Einfluß der Anionen. Cadmium verhält sich anders: während der Durchmesser der kleinen Kapillaren bei Verwendung des Nitrates, Sulfates und Acetates unverändert 46 μ beträgt, macht sich ein Anioneneinfluß in der Zahl der großen Kapillaren vom Durchmesser 120 μ bemerkbar. Cadmiumchlorid zeigt eine Vergrößerung des Kapillarendurchmessers auf 60 μ. Einen starken Einfluß zeigt das Jodid des Cadmiums: der Durchmesser der unregelmäßigen und undeutlichen Kapillaren liegt bei 180 μ. Die Erklärung für diesen starken Anioneneinfluß beim Cadmium ist in der Bildung von Autokomplexen zu suchen. In einer Cadmiumchlorid- oder Cadmiumjodidlösung liegen bekanntlich nicht nur Cd^{2+}- und Cl^-- bzw. J^--Ionen vor, sondern auch solche des Types $(CdCl_3)^-$ und $(CdJ_3)^-$, nachgewiesen durch Leitfähigkeitsmessungen, osmotische Messungen, Potentialbestimmungen und Überführungsversuche. Der Ionenanteil, der in Form von Komplexen vorliegt, ist beim Cadmiumjodid wesentlich größer als beim Cadmiumchlorid. Ionotrope Ausrichtung und Kapillarenbildung müssen durch Komplexe, seien es Autokomplexe, Aquokomplexe oder andere, beeinflußt werden.

4. Kapillarenbildung und ionotrope Ausrichtung

Durch frontale Ionendiffusion werden die Fäden eines Polyelektrolyten senkrecht zum Ionenstrom geordnet und in einer Membran oder in einem Gel fixiert. Bei der Kapillarenbildung können die Makromoleküle noch zusätzlich in dieser Ebene selbst geordnet werden, und zwar tangential um die Kapillaren herum. Abb. 9 zeigt die Kapillaren eines Kupferalginatgeles im halbpolarisierten Licht, darin kommt die tangentiale Orientierung zum Ausdruck.

Um diese zusätzliche Ordnung der Fäden tangential zu den Kapillaren zu verstehen, muß man den Vorgang der Gelbildung näher betrachten. Bevor das Sol vollständig in das

Gel umgewandelt wird, durchläuft es einen Zwischenzustand, die Vorzone. In dieser Vorzone sind die Na^+-Ionen des Alginates erst teilweise gegen Me^{2+}-Ionen ausgetauscht. Die tropfige Entmischung findet

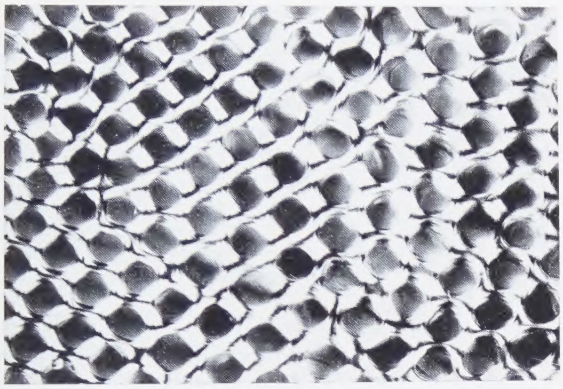


Abb. 9. Zusätzliche Orientierung der Teilchen um die Kapillaren. Kupferalginat im halbpolarisierten Licht, 175fach

nun nicht zwischen dem fertigen ionotropen Gel, sondern zwischen diesem Gel der Vorzone und dem freiwerdenden Wasser statt. Die in der Vorzone schon fixierten aber noch nicht orientierten Teilchen werden dann später durch die in der Kapillarenflüssigkeit nachdiffundierenden Me^{2+}-Ionen tangential um die Kapillaren geordnet, weil jetzt auch eine vom Kapillarenlumen radial ausgehende Diffusion in die Vorzone erfolgt. Gleichzeitig werden die Teilchen durch den weiteren fron-

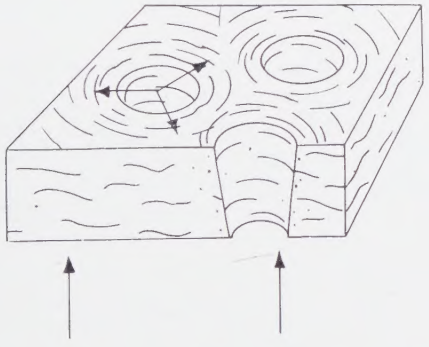


Abb. 10. Schema der Teilchenorientierung, die Pfeile bedeuten die Diffusionsrichtung der Ionen

talen Ionenstrom durch das Gel hindurch senkrecht zu dieser Diffusionsrichtung geordnet. Abb. 10 zeigt ein Schema der Teilchenorientierung, die Pfeile bedeuten die Diffusionsrichtung der Ionen.

Diese Erklärung wird durch folgende Tatsachen begründet: 1. Die Kapillaren des Bleialginates sind im polarisierten Licht nicht zu beobachten, und Bleialginat zeigt auch bei zentrifugalem Ionenstrom nur eine sehr schmale Vorzone. Kupfer und Cadmium bilden eine erheblich größere Vorzone, ihre Kapillaren sind im polarisierten Licht gut zu erkennen. Calcium hat eine noch größere Vorzone, wirkt aber schwächer ausrichtend als Cu und Cd. Daher zeigen die großen, weiter voneinander entfernten Kapillaren des Calciums nur in der Nähe der Kapillarenwand eine stärkere Doppelbrechung. 2. Verwendet man an Stelle des Soles ein vorher durch gutes Mischen des Soles mit wenig Elektrolyt dargestelltes Gel der Vorzone und läßt in dieses Gel aus 1-normaler Kupfersalzlösung Gegenionen eindiffundieren, so bleibt die tropfige Entmischung und damit die Kapillarenbildung aus. Dagegen findet noch eine Orientierung der Teilchen statt, wie man an doppelbrechenden Querschnitten erkennen kann. 3. Durch Hinzufügen von Natriumnitrat zum Sol kann man auch Bleialginatgele erhalten, deren Kapillarenwandungen doppelbrechend sind. Der Versuch mit zentrifugalem Ionenstrom ergibt mit einem solchen Sol dann auch ein Gel mit einer größeren Vorzone.

Um einen Zusammenhang zwischen dem Kapillarendurchmesser und der Doppelbrechung zu erhalten, wurden Versuche unternommen, die Doppelbrechung zunächst an Schnitten der durch frontalen Ionenstrom dargestellten Gele zu messen. Es ergaben sich keine reproduzierbaren Werte, der Grund hierfür ist darin zu suchen, daß die Kapillaren nicht immer genau in der Diffusionsrichtung liegen, sondern gelegentlich ihre Richtung ändern und parallel zur Geloberfläche verlaufen.

Durch diese Richtungsänderung wird die Doppelbrechung in nicht kontrollierbarer Weise beeinflußt; besonders stark ist dieser Effekt bei den Gelen mit großen Kapillaren wie Ca und Co. Außerdem bereitet die Einhaltung genau gleicher Schichtdicken beim Schneiden und die Vermeidung mechanischer Deformierung (Spannungsdoppelbrechung!) Schwierigkeiten. Die Messung der Doppelbrechung an Gelen, die durch einen frontalen Ionenstrom in einer Küvette erzeugt wurden, ergab ebenfalls unbefriedigende Werte. Durch die sofort einsetzende Schrumpfung löst sich die Gelmembran von der Wand der Küvette. Dadurch wird der Ionenstrom und damit die Gelbildung ungleichmäßig. Als bisher beste Methode bleibt damit die Messung der Doppelbrechung an durch zentrifugalen Ionenstrom im Solüberschuß gebildeten Gelen. Hierzu gibt man 4 ml 1%iges Sol in kleine Glasschälchen mit isotropem Boden (Durchmesser der Schälchen 3,5 cm, Höhe 1,5 cm). Aus einer Pipette werden zwei Tropfen der

1-normalen Elektrolytlösung in die Mitte des Soles gebracht. Die bedeckten Schälchen bleiben 12 Stunden in Ruhe stehen. Die Doppelbrechung wird im Polarisationsmikroskop mit Hilfe eines Drehkompensators aus Quarz gemessen. Dazu wird das Gel in Subtraktionslage gebracht und der Gangunterschied an mehreren Stellen des Gels bestimmt. Der Mittelwert von 5 Messungen wird mit Hilfe einer Eichtabelle in mμ umgerechnet. Da es sich um Relativmessungen handelt, wird der Schwerpunkt des verwendeten Lichtes zu 589 mμ angenommen. Die Fehlerbreite beträgt bei Gangunterschieden bis zu 40 mμ etwa $\pm$ 20%, bei größeren Werten $\pm$ 10%. Bei Verwendung der 1-normalen Nitratlösungen als Elektrolyte haben sich als Mittelwerte aus vier parallelen Meßreihen die in folgender Tabelle den Kapillarendurchmessern gegenübergestellten Gangunterschiede ergeben:

Tabelle 1

Gegenion	Gangunterschied in mμ	Kapillarendurchmesser in μ. (Betrachtung von der Solseite)
Pb^{2+}	262	8
Cu^{2+}	223	35
Cd^{2+}	161	46
Ba^{2+}	64	58
Sr^{2+}	35	100
Ca^{2+}	35	200
Zn^{2+}	19	350
Ni^{2+}	14	350
Co^{2+}	14	350

Aluminiumnitrat bildet nur eine kleines Gel, an dem eine Messung nicht möglich ist. Mit Silbernitrat entsteht zwar ein Gel, dieses zeigt aber keine Doppelbrechung.

Beim Vergleich der Werte für den Kapillarendurchmesser und für die Doppelbrechung ergibt sich für die zweiwertigen Metallionen folgender Zusammenhang: Stark ausrichtende Ionen bilden Gele mit kleinen Kapillaren, schwach ausrichtende Ionen bilden Gele mit großen Kapillaren, Abb. 11.

Die für Alginat charakteristische Ionenreihe Pb, Cu, Cd, Ca, Co gilt nicht nur für die Doppelbrechung und den Kapillarendurchmesser, sondern es haben sich außerdem gesetzmäßige Änderungen für den Geldurchmesser bei zentrifugalem Ionenstrom, das Verhältnis von Hauptzone zu Vorzone sowie das Quellungsverhalten ergeben[2]).

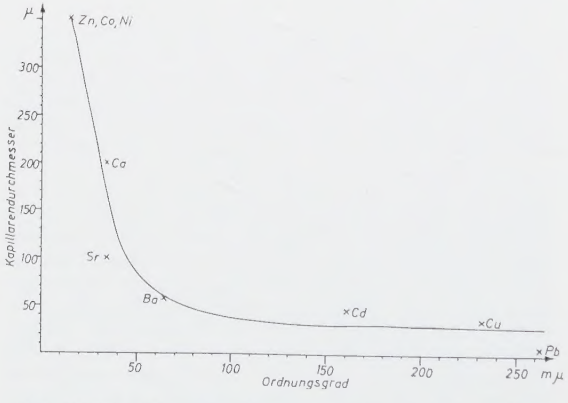


Abb. 11. Kapillarendurchmesser als Funktion der ionotropen Doppelbrechung

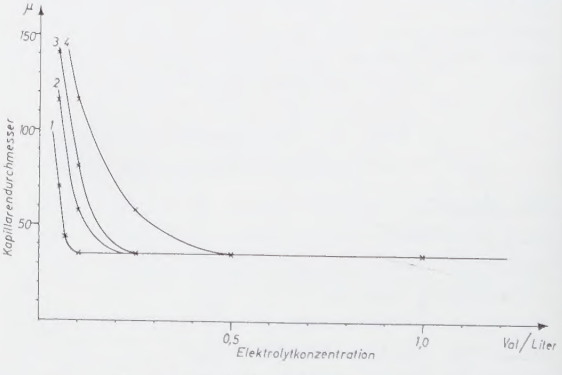
5. Elektrolytkonzentration

Allgemein wurde festgestellt, daß der Kapillarendurchmesser mit abnehmender Ionenkonzentration ansteigt. Dieser Anstieg beginnt bei einem bestimmten Grenzwert der Ionenkonzentration und hängt für ein bestimmtes Kation vom jeweiligen Anion ab. Die Kapillarengröße nimmt aber nicht unbegrenzt zu. Mit 0,02-normalen Lösungen dargestellte Gele zeigen in keinem Falle mehr Kapillaren.

1. Mit Bleinitrat als Elektrolyt erhält man bis zu einer Konzentration von 0,1-normal das beschriebene Bild. Bei noch geringeren Konzentrationen sind Kapillaren nicht mehr zu erkennen. Bleiazetatlösungen ergeben eine geringe Zunahme des Kapillarendurchmessers mit abnehmender Konzentration.

2. Alle Kupfersalze bilden gut erkennbare, gleichmäßige Kapillaren. Bis zu einer Ionenkonzentration von 0,4-normal zeigen alle Salze bei Betrachtung des Geles von der Solseite her das gleiche Bild. Azetat bildet in 0,25-normaler Lösung schon größere Kapillaren, beim Formiat und Sulfat beginnt die Kapillarenvergrößerung bei 0,25-normal und beim Chlorid und Nitrat unterhalb von 0,1-normal. Bei Betrachtung von der Elektrolytseite ist eine Kapillarenvergrößerung schon bei Konzentrationen von 0,5-normal an zu beobachten. Mit der Zunahme des Kapillarendurchmessers ergibt sich auch eine Vergrößerung des Abstandes von Kapillarenrand zu Kapillarenrand.

Abb. 12 zeigt für Kupfersalze die Abhängigkeit des Kapillarendurchmessers von der Elektrolytkonzentration:



1 $Cu(NO_3)_2$, $CuCl_2$
2 $CuSO_4$
3 $Cu(HCOO)_2$
4 $Cu(CH_3COO)_2$

Abb. 12. Kapillarendurchmesser und Elektrolytkonzentration für einige Kupfersalze

3. Cadmium: Bis auf die zahlenmäßigen Angaben für die Kapillarenvergrößerung gilt hier das gleiche.

[2]) H. Thiele und H. Affeldt, unveröffentlicht.

4. Calcium: Der Kapillarendurchmesser nimmt hier zwar auch zu, ist aber wegen der ohnehin schon großen und unregelmäßigen Kapillaren zahlenmäßig nicht anzugeben. Der Übergang zu unstrukturierten Gelen erfolgt früher als bei den anderen Salzen. Mit 0,25-normalen Lösungen zeigt das Gel nur noch an einigen wenigen Stellen Kapillaren.

Ausgehend von einer tropfigen Entmischung, können die Ergebnisse folgendermaßen erklärt werden: Die Geschwindigkeit der Gelbildung hängt ab von der Menge der in der Zeiteinheit in das Sol eindiffundierenden Me^{2+}-Ionen. Entsprechend dem ersten Fickschen Gesetz werden aus einer konzentrierten Lösung in einer bestimmten Zeit mehr Ionen in das Sol diffundieren und dort das Gel bilden als aus einer verdünnteren Lösung. Die Membrandicke als Maß für die Gelbildungsgeschwindigkeit wird daher mit abnehmender Elektrolytkonzentration geringer werden. Abb. 13 zeigt die gemessene Gel-Dicke für einige Kupfersalze in Abhängigkeit von der Elektrolytkonzentration:

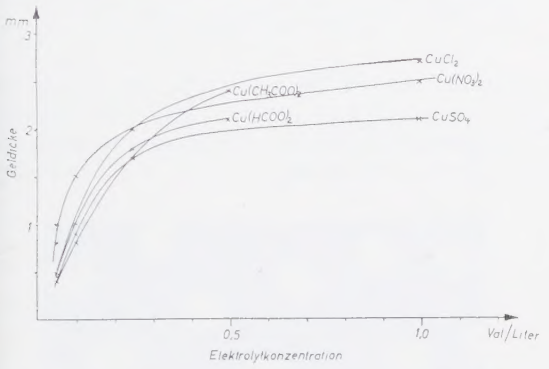


Abb. 13. Gel-Dicke in Abhängigkeit von der Elektrolytkonzentration für einige Kupfersalze

Bildet sich das Gel langsamer, muß auch die tropfige Entmischung langsamer vorsichgehen. Wenn sich dabei aus vielen kleinen Tröpfchen durch Zusammenfließen weniger größere bilden, ist die Bildung größerer Kapillaren zu verstehen.

Der Abstand der Kapillaren muß ebenfalls zunehmen, denn die Menge des freiwerdenden Wassers wird bei schneller und langsamer Gelbildung etwa die gleiche sein.

Dies stimmt mit den Beobachtungen Hardys überein, der bei tropfiger Entmischung bei langsamer Abkühlung größere Tropfen erhielt als bei schneller Abkühlung. Der Abkühlungsgeschwindigkeit entspricht im Falle der ionotropen Gele die Gelbildungsgeschwindigkeit.

Die herabgesetzte Bildungsgeschwindigkeit der Kapillaren erklärt auch deren größere Regelmäßigkeit bei dünneren Gelen. Daß schließlich die Kapillarenbildung bei sehr verdünnten Elektrolytlösungen ausbleibt, ist darauf zurückzuführen, daß die in 50 Minuten abgegebene Wassermenge so gering ist, daß sie nicht mehr zur Tröpfchenbildung ausreicht. Das Wasser hat außerdem genügend Zeit, sich mit dem Sol zu mischen.

Die Kationenspezifität läßt sich, wie man vermuten könnte, nicht durch eine verschiedene Gelbildungsgeschwindigkeit erklären, denn die mit den verschiedenen Ionen dargestellten Gele zeigen bei gleicher Gelbildungszeit die gleiche Dicke.

Der Einfluß des Anions auf den Kapillarendurchmesser wird darauf zurückzuführen sein, daß die Geschwindigkeit der Ionendiffusion in das Sol bei Elektrolytlösungen gleicher Konzentration auch vom Anion abhängt. Werte von Diffusionskoeffizienten liegen nicht vor, Geldickenmessungen sind zu ungenau, um einen Einfluß des Anions auf die Gelbildungsgeschwindigkeit sicher festzustellen. Schließlich wird auch die Bildung von Komplexen wie Azetato- und Sulfatokomplexen einen Einfluß ausüben.

Die Gelbildung kann durch Einfügen von Membranen verlangsamt werden. Ein an einem Ende durch eine Zellophanfolie abgeschlossenes Glasrohr wird etwa 0,5 cm hoch mit Elektrolytlösung gefüllt und in ein mit Sol gefülltes zweites Gefäß gehängt. Wichtig dabei ist, daß die Zellophanmembran von beiden Seiten vollständig benetzbar ist. Andernfalls ergeben sich infolge ungleichmäßiger Gelbildung entweder unregelmäßige Kapillaren, oder die Geloberfläche zeigt regellos liegende Risse, deren Ränder stark doppelbrechend sind. Auf diese Strukturen soll hier nicht näher eingegangen werden. Auffallend gegenüber der Gelbildung ohne Membran ist der verstärkte Anioneneinfluß. Abb. 14 zeigt die Abhängigkeit des Kapillarendurchmessers von der Elektrolytkonzentration für einige Kupfersalze unter Verwendung einer Zellophanmembran:

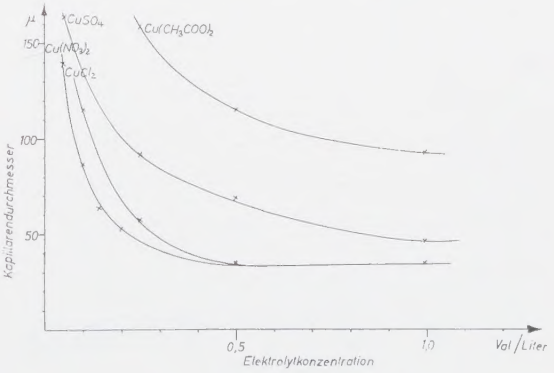


Abb. 14. Kapillarendurchmesser und Elektrolytkonzentration für einige Kupfersalze unter Verwendung einer Zellophanmembran

6. Ionenantagonismus und p_H-Wert des Elektrolyten

Es wurde das Kapillarenbild der durch Ionengemische dargestellten Gele untersucht. Gleiche Teile der 1-normalen Lösungen verschiedener Metallnitrate wurden zusammengegeben und zur Geldarstellung verwendet. Für alle zweiwertigen Kationen ergab sich dabei die Regel, daß stets dasjenige Ion strukturbestimmend ist, welches bei alleiniger Verwendung Kapillaren größeren Durchmessers bildet.

Einige Beispiele sollen dies erläutern: Blei-Kupfer-Gemische ergeben die Kapillaren des Kupfers, Blei-Cadmium- und Kupfer-Cadmium-Gemische bilden die für das Cadmium charakteristischen Kapillaren und Blei-Calcium-, Kupfer-Calcium- und Cadmium-Calcium-Gemische ergeben das Kapillarenbild des Calciums. Dabei ist nicht gesagt, daß in der Gelsubstanz nur das strukturbestimmende Metallion enthalten ist, denn ein durch Kupfer-Calcium-Gemisch dargestelltes Gel zeigt noch die blaue Farbe des Kupferalginates.

Gleichteilige Gemische von drei verschiedenen Salzen zeigen grundsätzlich das gleiche Verhalten. Stets bilden sich die größtmöglichen Kapillaren.

Lösungen, die neben einem zweiwertigen Metallion das dreiwertige Aluminium enthalten, ergeben Gele, deren Kapillaren denen des zweiwertigen Elementes weitgehend ähnlich sind.

Um die Verhältnisse bei Ionengemischen zweiwertiger Kationen näher zu untersuchen, wurde an dem Beispiel Kupfer-Calcium die Kapillarengröße bei verschiedenen Mischungsverhältnissen bestimmt. Dabei ergab sich folgendes Bild, Abb. 15.

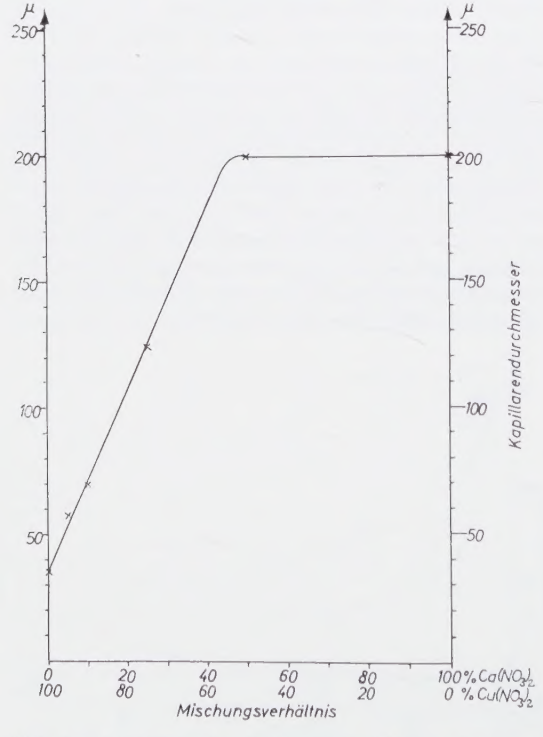


Abb. 15. Kapillarendurchmesser in Abhängigkeit vom Mischungsverhältnis $Cu(NO_3)_2$, 1-normal zu $Ca(NO_3)_2$, 1-normal

Selbst bei einem Verhältnis von 95% Cu zu 5% Ca ist noch ein merklicher Einfluß des Calciums festzustellen.

Wie schon erwähnt wurde, kann man durch Eindiffundieren von H^+-Ionen in Natriumalginat keine ionotropen Gele und keine Kapillaren erhalten. Das gebildete Gel ist isotrop. Denkt man sich in Abb. 15 statt des Ca^{2+}-Ionengehaltes den H^+-Ionengehalt aufgetragen, so müßte die Kurve auf der rechten Seite im Unendlichen enden, denn der Zusammenhang zwischen Kapillarendurchmesser und Ausrichtung ist nachgewiesen. Dem linken Teil der Kurve entsprechend, läßt sich dann ein Anstieg des Kapillarendurchmessers mit zunehmender H^+-Ionenkonzentration der Metallsalzlösung vorhersagen. Tatsächlich zeigen die Versuche, daß die Kapillaren mit abnehmendem p_H-Wert der Elektrolytlösung größer werden, Abb. 16.

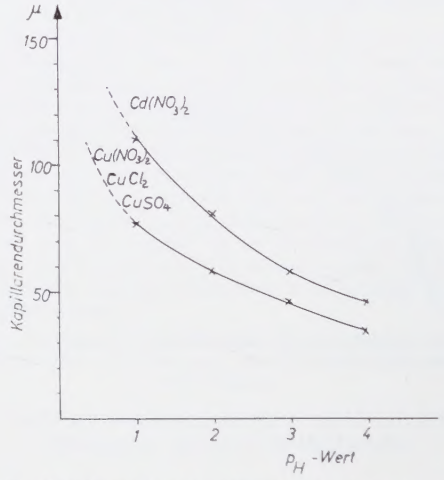


Abb. 16. Kapillarendurchmesser in Abhängigkeit vom p_H-Wert des Elektrolyten

7. Einfluß der Solkonzentration

1-normale Lösungen der Nitrate von Blei, Kupfer, Cadmium und Calcium wurden zur Geldarstellung verwendet. Es ergab sich folgendes Verhalten: Kupfer, Cadmium und Calcium bilden zwischen Solkonzentrationen von 0,25% und 5% Kapillaren, Blei zwischen 0,25% und 3%. Der Kapillarendurchmesser bleibt, von höheren Solkonzentrationen kommend, zunächst konstant und steigt dann an. Die Regelmäßigkeit der Kapillaren ist zwischen Solkonzentrationen von 1% und 3% am größten. So zeigt das aus einem 2%igen Sol dargestellte Cadmiumalginatgel Kapillaren, die genau so gleichmäßig sind wie die Kapillaren beim Kupferalginat aus 1%igem

Sol. Bei Konzentrationen unter 1% sind die Gele locker, zerfallen leicht und zeigen nur noch stellenweise Kapillaren. Der Abstand der Kapillaren voneinander steigt mit zunehmender Solkonzentration für Cu, Cd und

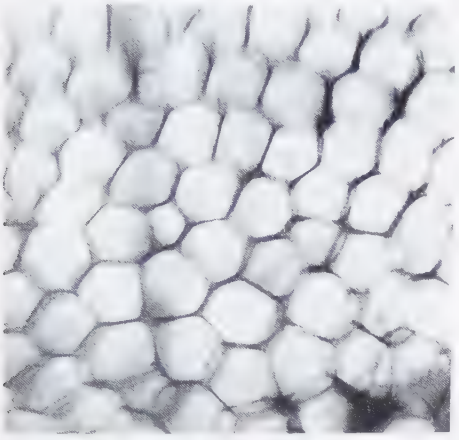


Abb. 17. Sol 0,5%ig, 1*n* Kupfernitrat, mit Rutheniumrot angefärbt, 180fach

Ca stark, für Pb schwach an, die Geldicke nimmt ab. Abb. 17, 18 und 19 zeigen die Kapillaren von der Solseite für Kupferalginatgel aus 0,5- und 4%igem Sol sowie für

Abb. 18. Sol 3%ig, 1*n* Kupfernitrat, mit Rutheniumrot angefärbt, 300fach

Cadmiumalginatgel aus 4%igem Sol. Abb. 20 ist die graphische Darstellung der Abhängigkeit des Kapillarendurchmessers und Kapillarenabstandes von der Solkonzentration.

Durch tropfige Entmischung ist dieses Verhalten wiederum zu erklären. Bei gleicher Versuchsanordnung wird bei Umwandlung einer bestimmten Volumeneinheit Sol in Gel bei verdünnteren Solen weniger Gelsubstanz gebildet und mehr Wasser frei werden als bei konzentrierteren Solen. Die stärkere Dehydratation bei verdünnteren Solen bewirkt die Abscheidung größerer Tröpfchen und damit eine Kapillarenvergrößerung. Wird

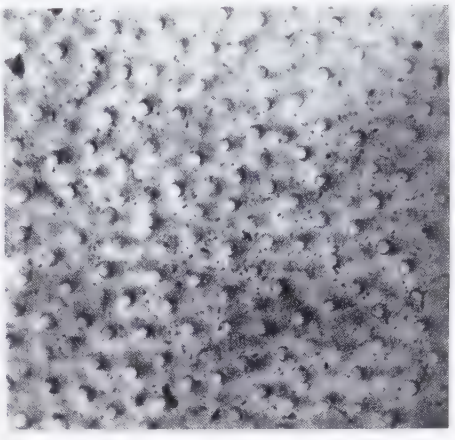


Abb. 19. Sol 4%ig, Cadmiumnitrat, mit Trypaflavin angefärbt, 22fach

die Menge des freiwerdenden Wassers bei Verwendung konzentrierterer Sole geringer, müssen die Kapillaren unter Abstandsvergrößerung kleiner werden oder bei gleichbleibender Größe weiter voneinander ent-

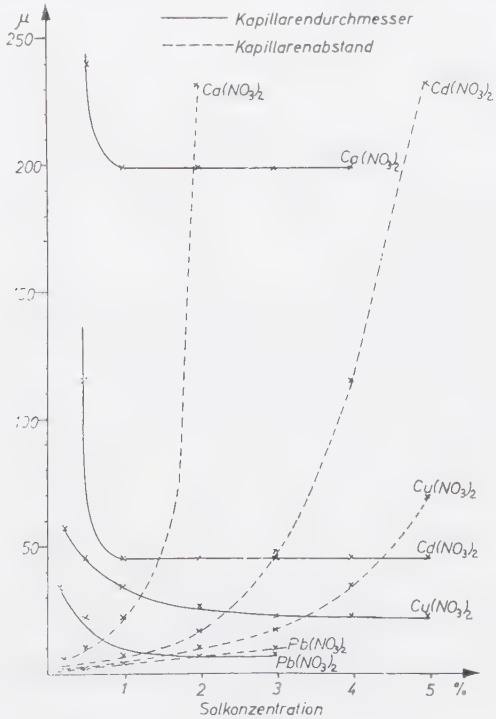


Abb. 20. Durchmesser und Abstand in Abhängigkeit von der Solkonzentration für Pb-, Cu-, Cd- und Ca-Nitrat

fernt liegen. Wie gezeigt wurde, treten beide Effekte ein. Mit zunehmender Solkonzentration werden die Kapillaren kleiner, gleichzeitig wächst der gegenseitige Abstand. Von einer gewissen Konzentration an nimmt nur noch der Abstand der Kapillaren zu, oder, anders ausgedrückt, die Anzahl der Kapillaren nimmt ab. Enthält das Sol soviel Alginat, daß bei der Gelbildung keine Dehydratation unter Abscheidung einer flüssigen Phase mehr erfolgt, ist auch eine Kapillarenbildung nicht mehr möglich. Diese Alginatkonzentration liegt für Kupfer, Cadmium und Calcium bei 5%. Beim Blei ist schon oberhalb von 3% eine Beobachtung nicht mehr möglich, der Grenzwert der Solkonzentration, bei der keine Kapillaren mehr auftreten können, müßte nach dem extrapolierten Kurvenverlauf oberhalb von 3% liegen.

8. Fremdstoffe im Sol

a) Elektrolyte

Die Gelbildungsreaktion ist umkehrbar, ein Alginatgel löst sich in einer Lösung, die ein Natriumsalz im Überschuß enthält, reversibel wieder auf. Wenn nun das bei der Gelbildung als zweites Reaktionsprodukt aufzufassende Natriumsalz vor der Gelbildung dem Sol zugesetzt wird, ist ein Einfluß auf das Kapillarenbild zu erwarten.

Zur Durchführung der Versuche wurden steigende Mengen Natriumnitrat in 1%igem Sol aufgelöst und die Gele wie üblich mit 1-normalen Lösungen der Nitrate von Blei, Kupfer, Cadmium und Calcium dargestellt. In allen Fällen steigt der Kapillarendurchmesser und der Kapillarenabstand mit wachsendem $NaNO_3$-Gehalt an. Dabei nimmt die Regelmäßigkeit und Deutlichkeit des Kapillarenbildes sowie die Festigkeit der Gele laufend ab. Die Fehlerbreite der Messungen steigt daher mit wachsendem Kapillarendurchmesser an.

Im einzelnen ergab sich folgender Einfluß von Natriumnitrat auf die einzelnen Gele:

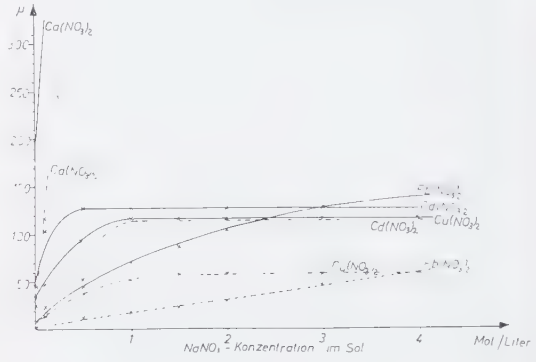
Blei: Der Kapillarendurchmesser steigt von 8 μ (ohne Zusatz) auf 180 μ (Sol gesättigt an $NaNO_3$). Der Abstand der Kapillaren wächst entsprechend von 3 μ auf 120 μ. Während Bleialginatgele normalerweise im polarisierten Licht in Richtung der Ionendiffusion keine Ausrichtung erkennen lassen, sind die Kapillarenwandungen bei den mit $NaNO_3$-Zusatz dargestellten Gelen doppelbrechend. Dies hängt, wie bereits erwähnt, mit der Bildung der Vorzone zusammen.

Kupfer: Der Kapillarendurchmesser wächst von 35 μ auf 115 μ, ihr gegenseitiger Abstand von 8 μ auf 58 μ. Im Gegensatz zum Blei erfolgt der Anstieg hier nicht unbegrenzt bis zur konzentrierten Lösung sondern nur bis zu einer $NaNO_3$-Konzentration von 1-normal. Eine weitere Konzentrationserhöhung bewirkt nur noch größere Unregelmäßigkeit der Kapillaren.

Beim Cadmium steigt der Durchmesser der Kapillaren mit $NaNO_3$ von 46 μ auf 126 μ. Wie beim Kupfer erfolgt auch hier oberhalb einer bestimmten $NaNO_3$-Konzentration keine weitere Veränderung. Dieser Grenzwert liegt für den Durchmesser bei 0,5-normal, für den Abstand bei 1-normal.

Calcium: Nach einer anfänglichen Vergrößerung bleiben die Kapillaren schon bei einer Konzentration von 0,5-normal an $NaNO_3$ aus. Die Geloberfläche ist glatt, ein Gelquerschnitt zeigt keine Doppelbrechung mehr, das Gel ist isotrop.

Abb. 21 zeigt die Abhängigkeit des Kapillarendurchmessers und Kapillarenabstandes von der $NaNO_3$-Konzentration im Sol:



Kapillarendurchmesser
Kapillarenabstand

Abb. 21. Kapillarendurchmesser und Kapillarenabstand in Abhängigkeit von der $NaNO_3$-Konzentration im Sol

Um einen Einfluß von Kation und Anion des zum Sol zugesetzten Salzes getrennt zu prüfen, wurden steigende Mengen folgender Salze zum Sol zugefügt: NaCl, NaBr, Na_2SO_4, Na-azetat, Na-propionat, Na-

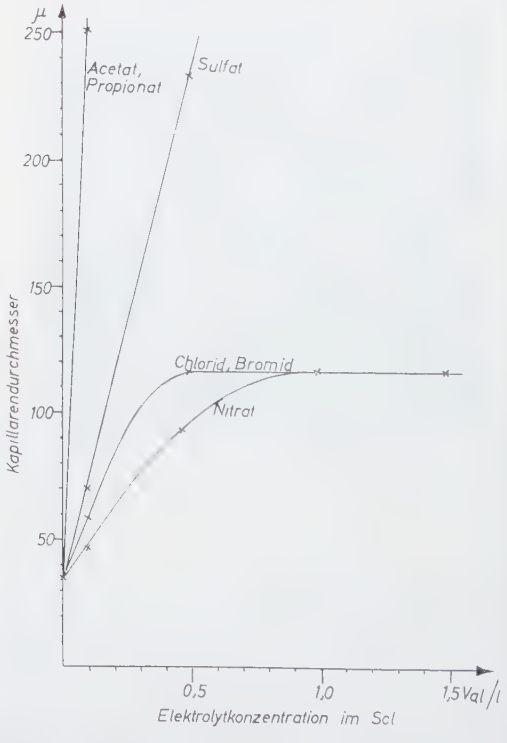


Abb. 22. Kapillarendurchmesser in Abhängigkeit von der Konzentration des zum Sol zugesetzten Salzes. Gelbildung mit $Cu(NO_3)_2$, 1-normal

zitrat; KNO_3, K_2SO_4; $(NH_4)_2SO_4$; Li_2SO_4; $MgSO_4$. Als Elektrolyt zur Geldarstellung wurde in diesem Falle stets Kupfernitrat verwendet.

Wie beim $NaNO_3$ zeigt sich auch hier bei allen Salzen eine Zunahme des Kapillarendurchmessers und des Kapillarenabstandes. Das Kation des zugesetzten Salzes hat keinen Einfluß, dagegen wirkt das Anion stark. Azetat und Propionat zeigen die stärkste Kapillarenvergrößerung, dann folgen Sulfat, Halogenide und Nitrat. Zitrat verhindert jede Gelbildung durch Entstehen eines löslichen Kupferkomplexes. Während Azetat bereits in einer Konzentration von 0,5-normal die Ausbildung eines optisch isotropen Geles ohne Kapillaren bewirkt, liegt diese Grenzkonzentration für Sulfat, Chlorid und Bromid bei etwa 1,5-normal. Nitrat kann auch in hoher Konzentration eine Kapillarenbildung nicht verhindern, Abb. 22.

Zur Erklärung dieser Ergebnisse müssen folgende Punkte berücksichtigt werden: 1. der Einfluß des zum Sol zugesetzten Salzes auf Aktivität und Hydratation der bei der Gelbildung beteiligten Ionen, 2. das Verdünnungsbestreben der Salzlösung, 3. der Austausch des Me^{2+} im Gel gegen das Kation des zugesetzten Salzes und 4. die Komplexbildung zwischen dem eindiffundierenden Kation und dem Anion des Zusatzes. Die hier gefundene Anionenspezifität ist die gleiche wie zuvor beschrieben.

b) Nichtelektrolyte

Zusätze von Nichtelektrolyten wie Rohrzucker, Harnstoff, Stärke, Mannit, Sorbit, Tylose, Methanol, Propanol, Äthylenglykol und Glyzerin zeigen selbst in größeren Mengen keinen wesentlichen Einfluß. Mitunter ist eine Verkleinerung der Kapillaren zu beobachten, sie ist aber unwesentlich, verglichen mit den Wirkungen, die schon geringe Elektrolytmengen ausüben.

Durch mehrstündiges Erwärmen auf dem Wasserbad unter kräftigem Rühren kann Natriumalginat in Glyzerin gelöst werden. Die aus diesem Sol dargestellten Gele haben auch Kapillaren, ihr Durchmesser beträgt beim Bleialginat 8 μ, d. h. keine Änderung gegenüber den aus wässerigen Solen dargestellten Gelen, beim Kupfer- und Cadmiumalginat 12 μ gegenüber 35 μ bzw. 46 μ aus wässerigen Solen und beim Calciumalginatgel 60 μ gegenüber 200 μ. Da Glyzerin bei wasserhaltigen Gelen eine Schrumpfung bewirkt, kann angenommen werden, daß die Kapillaren auch hier durch stärkere Entquellung kleiner werden.

Bei einer tropfigen Entmischung könnten oberflächenaktive Stoffe durch Verhinderung einer Tropfenbildung bei Beginn der Gelbildung einen Einfluß ausüben. Die Versuche zeigen aber, daß alle Zusätze, welche die Oberflächenspannung ändern – wie höhere Alkohole und Alkylsulfonate – unwirksam sind. Dieses Ergebnis spricht nicht gegen eine tropfige Entmischung, denn mikroskopische Beobachtungen lassen darauf schließen, daß die abgeschiedenen Tröpfchen sofort von einer Gelwand umgeben sind und daher auch bei Erniedrigung der Oberflächenspannung nicht mehr zusammenfließen können. Ein Einfluß oberflächenaktiver Stoffe auf Natriumalginat kann ebenfalls ausgeschlossen werden, denn Messungen des Oberflächendruckes an Alginat im Pockels-Langmuir-Trog ergaben, daß Alginat sich auf Wasser nicht spreiten läßt, auch nicht bei Zusatz von Metallsalzen, Trypaflavin oder Heptylalkohol[1]).

9. Schluß

Ionotrope Gele und Membranen sind synthetische mizellare Strukturen im Sinne von Naegeli, denn sie enthalten viel Wasser – über 90 %, –, zeigen eine Reversibilität der Bildung, des Quellungsverhaltens und des Ionenaustauschvermögens und sind anisotrop in bezug auf die mechanischen und optischen Eigenschaften. Man kann sie daher als Modelle biologischer Strukturen betrachten. Alginat in Algen verhält sich in vivo ebenso wie ein ionotropes Gel in vitro. Durch gerichtete, intermizellare Kristallisation können Zweistoffsysteme erhalten werden (6). Die durch Ionendiffusion in Polyelektrolyte dargestellten Kapillaren lassen sich in Bildung und Gestalt mit ähnlichen, natürlich gewachsenen Strukturen vergleichen, so daß die Morphogenese der zahlreichen nativen Kapillarstrukturen dem Verständnis näherrücken wird, wenn man unter vorsichtiger und kritischer Behandlung eine Anwendung auf biologische Fragen versucht.

Zusammenfassung

1. Beim Eindiffundieren von Ionen in Lösungen von Polyelektrolyten kann unter bestimmten Bedingungen eine tropfige Entmischung erfolgen. Das gebildete Gel als feste Phase trennt sich von einer verdünnten wässerigen Elektrolytlösung als flüssiger Phase. Damit lassen sich Membranen und Gele mit runden, gleichmäßigen, geraden und parallel aneinanderliegenden Kapillaren darstellen.

2. Mittels einer bestimmten Versuchsanordnung wurde für Natriumalginatsol die Abhängigkeit der Kapillarenbildung von einer Reihe von Faktoren wie Art der Ionen, Elektrolytkonzentration, Ionenantagonismus und p_H-Wert des Elektrolyten, Solkonzentration und Fremdstoffe im Sol untersucht.

3. Unter vergleichbaren Bedingungen dargestellte Gele ergeben in bezug auf den mikroskopisch gemessenen Kapillarendurchmesser die Ionenreihe Pb < Cu < Cd < Ba < Sr < Ca < Zn-Ni-Co. Die gleiche Reihenfolge der Ionen findet man für den durch Messung der Doppelbrechung bestimmten Grad der ionotropen Orientierung.

4. Es wird gezeigt, daß die tropfige Entmischung zwischen dem noch nicht völlig abgesättigten Gel der Vorzone und der Flüssigkeit eintritt. Dadurch kann eine zusätzliche Orientierung der Teilchen tangential um die Kapillaren erklärt werden.

[1]) Diese Versuche wurden in der Physikalisch-chemischen Abteilung am Institut Pasteur in Paris ausgeführt. Herrn Prof. Dr. Dervichian und Herrn de Bernard danken wir für ihre Hilfe.

5. Mit abnehmender Elektrolytkonzentration nimmt für ein bestimmtes Kation, abhängig vom Anion, der Kapillarendurchmesser zu. Unterhalb einer gewissen Grenzkonzentration bleibt die Kapillarenbildung aus.

6. Bei Ionengemischen ist dasjenige Ion strukturbestimmend, welches für sich allein die größeren Kapillaren bildet.

7. Mit fallendem p_H-Wert der Elektrolytlösung steigt der Kapillarendurchmesser an. Bei genügend hoher H^+-Ionenkonzentration bilden sich isotrope Gele ohne Kapillaren ebenso wie mit verdünnten Säuren allein.

8. Mit steigender Solkonzentration nimmt der Durchmesser der Kapillaren ab, ihr gegenseitiger Abstand wächst.

9. Dem Sol zugesetzte, nicht gelbildend wirkende Elektrolyte zeigen eine starke, anionenspezifische Zunahme des Kapillarendurchmessers.

10. Zusatz von Nichtelektrolyten und oberflächenaktiven Stoffen beeinflußt das Kapillarenbild nicht.

Diese Arbeit wurde unterstützt durch die Deutsche Forschungsgemeinschaft und den Fonds zur Förderung der Chemie.

Schrifttum

1) Thiele, H., Z. Naturforschg. **3b**, 778 (1948); Thiele, H. und H. Micke, Kolloid-Z. **111**, 73 (1948); **116**, 1 (1950); Thiele, H. und G. Andersen, Kolloid-Z. **140**, 76 (1955); **142**, 5 (1955); **143**, 21 (1955).

2) Thiele, H., Universitas **5**, 1081 (1950) und Discuss. Faraday Soc. **18**, 294 (1955).

3) Thiele, H. und G. Andersen, Z. Naturforschg. **10b**, 677 (1955).

4) Hardy, W. B., Z. physik. Chemie **33**, 326 (1900).

5) Bungenberg de Jong and Kruyt, Colloid Science Bd. II, S. 243–255 (New York, Amsterdam, London, Brüssel 1949).

6) Thiele, H. und H. Krönke, Naturwiss. **42**, 389 (1955).

Aus dem Institut für Kolloidchemie und Kolloidtechnologie der Eötvös Loránd Universität Budapest (Ungarn)

Über die Schrumpfung der Kollagenmembranen

Von A. Buzágh, J. Szönyi und A. Szécsi

Mit 4 Abbildungen

(Eingegangen am 25. Juni 1956)

I. Einleitung

Es ist seit dem Erscheinen der Arbeiten von J. Nageotte (1), T. Huzella (2) und A. Buzágh (3) bekannt, daß aus Kollagenlösungen, die aus kollagenhaltigen Biogelen, wie aus Sehnen, Haut, Bindegeweben oder aus Schwimmblasen der Fische mit verdünnten Säurelösungen erhalten werden, durch Einwirkung von Elektrolyten je nach den Bedingungen (Art und Konzentration des Koagulators, Temperatur) verschiedenartig strukturierte Gele, unter bestimmten Verhältnissen den natürlichen Produkten ähnliche, faserige Gele entstehen.

Die bisher auf diesem Gebiete ausgeführten Untersuchungen beziehen sich vorwiegend auf die Morphologie der aus Kollagenlösungen unter verschiedenen Bedingungen entstehenden Koagulationsprodukte. Über die physikalischen und physikalisch-chemischen Eigenschaften dieser „künstlichen" Produkte sind dagegen keine ausführlichen Untersuchungen in der einschlägigen Literatur zu finden. Inwiefern die physikalischen, vor allem die mechanischen Eigenschaften der aus Kollagenlösungen erhaltbaren Gele denen der natürlichen kollagenhaltigen Gebilde ähneln, ist sowohl vom theoretischen wie vom praktischen Gesichtspunkt aus eine bedeutsame Frage. Es ist insbesondere von biologischer Seite eine wiederholt diskutierte, aber bisher nicht abgeschlossene Frage, von welcher Natur die Teilvorgänge sind, die bei der Schrumpfung der kollagenhaltigen Naturfaser eine entscheidende Rolle spielen, und es taucht etwa zwangsläufig die Frage auf, inwiefern die „künstlichen" Kollagenfasern oder Kollagenmembranen die bei den Naturprodukten, in gewissen Elektrolytlösungen, wie u. a. in konz. KJ- und K_2HgJ_4-Lösungen, beobachtbaren Schrumpfungserscheinungen zeigen (4).

Die in der vorliegenden Arbeit dargelegten Untersuchungen wurden von diesem Gesichtspunkt aus ausgeführt.

II. Untersuchungsmethodik

Zu den Untersuchungen wurden Kollagenmembranen angewandt. Die Membranen wurden aus gegenüber Wasser dialysierten Kollagenlösungen, die mit verdünnter Essigsäure (0,2 Mol/l) aus Fischblasen hergestellt wurden, durch Eindampfen gewonnen. Aus den filtrierten Kollagenlösungen, die etwa 0,5 g Trockensubstanz pro 100 ml enthielten, wurden abgewogene Mengen auf paraffinierter Glas-, Bakelit- bzw. Plexiglasoberfläche an der Luft, bei Zimmertemperatur eingedampft. Die Oberfläche wurde mit Plastillin eingerahmt. Nach Eintrocknen erhielten wir gleichmäßige Membranen von etwa 0,02 mm Dicke, die sich von der Oberfläche leicht abziehen ließen.

Zur Untersuchung wurde 40%ige Kaliumjodidlösung angewandt, in der – wie dies aus den einschlägigen Arbeiten bekannt ist – die natürlichen Kollagenfasern eine bedeutsame Schrumpfung zeigen.

Die Messung der Schrumpfung erfolgte auf zwei verschiedene Weisen: 1. Aus den stark gealterten, getrockneten Membranen wurden 0,5 cm breite und etwa 4–5 cm lange Streifen geschnitten. Die Streifen

wurden nach der von J. Banga (5) empfohlenen und bei den natürlichen Fasern gut bewährten Methode an einem Kork befestigt, mit kleinen Bleikugeln belastet und in die KJ-Lösung eingetaucht. Die Änderung der Länge der Streifen wurde auf einer Millimeterskala abgelesen. 2. Bei den frisch hergestellten bzw. nicht lange gealterten Membranen ließ sich die unter 1. angegebene Methode infolge der geringen Festigkeit der Membranen nicht anwenden. Um die Schrumpfung auch bei diesen, in KJ-Lösung leicht peptisierbaren Membranen messen zu können, haben wir auf folgende Weise verfahren: Die Membranstreifen wurden in einer kleinen Kristallisierschale vorsichtig in die KJ-Lösung horizontal eingetaucht. Die Abmessung der Länge der Streifen gestattete ein unter die Kristallisierschale gelegtes Millimeterpapier. Auf diese Weise ließ sich die Schrumpfung bzw. die darauf folgende Ausdehnung auch ohne Belastung mit befriedigender Genauigkeit messen.

III. Versuchsergebnisse

1. Es wurden Messungen zunächst an sehr gealterten, etwa 9 Jahre alten Membranen ausgeführt. Es hat sich herausgestellt, daß sich diese Membranen den natürlichen Kollagenfasern sehr ähnlich verhalten. Es tritt zunächst eine bedeutsame Schrumpfung auf, die etwa 30% erreicht, darauf folgt eine Ausdehnung, die etwa 11% beträgt. Ähnliche Daten wurden auch bei den Naturprodukten festgestellt.

Die diesbezüglichen Meßergebnisse sind graphisch in den Abb. 1 und 2 dargestellt. Die Zahlenwerte zeigen die Änderung der Länge bzw. die der Schrumpfung der mit Bleikugeln belasteten Streifen im Laufe der Zeit. Es ist also für die sehr gealterten Membranen charakteristisch, daß sie in KJ-Lösungen auch unter Belastung schrumpfen und schließlich nach einer verhältnismäßig geringen Ausdehnung stark elastische, reversibel dehnbare Gele ergeben, aber keine Peptisierbarkeit zeigen.

2. Wesentlich anders verhalten sich die frisch hergestellten bzw. die weniger gealterten Membranen. Die Schrumpfung der frisch hergestellten Membranen läßt sich unter Belastung nicht messen, weil sich diese Membranen in KJ-Lösung schnell auflösen.

Diese zwei extremen Verhalten weisen darauf hin, daß die Kollagengele, die durch

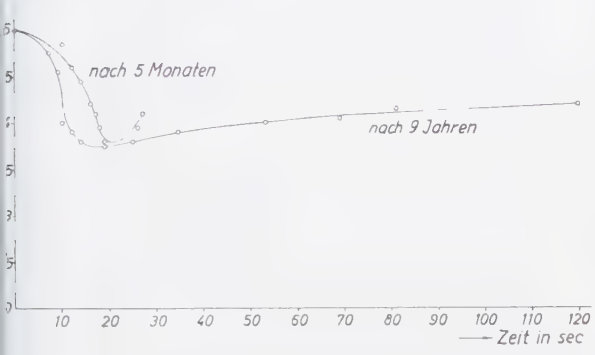


Abb. 1. Die zeitliche Änderung der Länge der verschieden lang gealterten Kollagenstreifen in 40%igen KJ-Lösungen unter Belastung

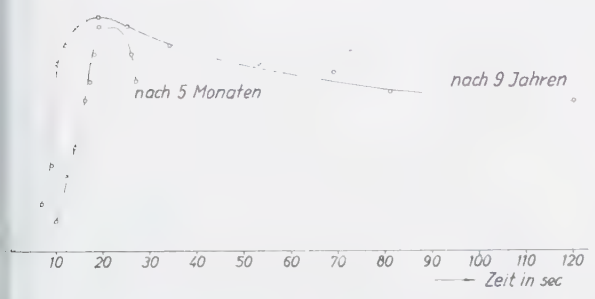


Abb. 2. Die zeitliche Änderung der Schrumpfung der verschieden lang gealterten Kollagenstreifen in Proz. in 40%igen KJ-Lösungen unter Belastung

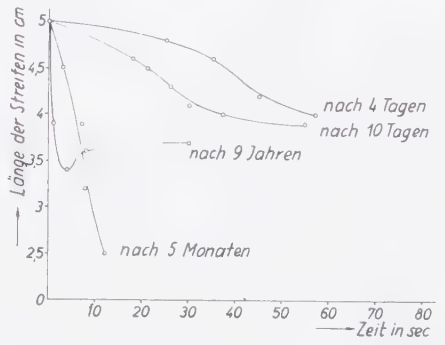


Abb. 3. Die zeitliche Änderung der Länge der verschieden lang gealterten Kollagenstreifen in 40%igen KJ-Lösungen ohne Belastung

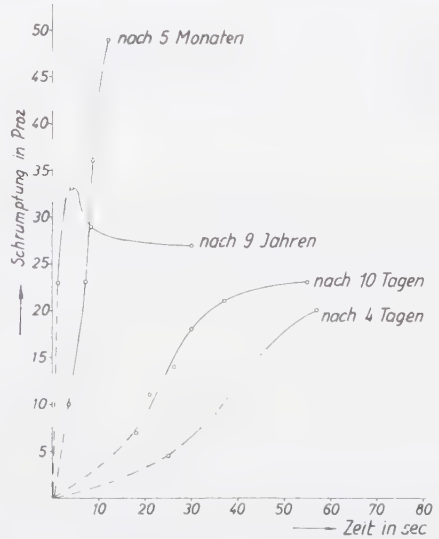


Abb. 4. Die zeitliche Änderung der Schrumpfung der verschieden lang gealterten Kollagenstreifen in Proz. in 40%igen KJ-Lösungen ohne Belastung

Eintrocknen von Kollagenlösungen erhaltbar sind, während der Alterung eine bedeutsame Strukturänderung und damit in Zusammenhang eine starke Änderung in ihren physikalischen Eigenschaften erleiden. Es war somit von Interesse, die Schrumpfungsfähigkeit von verschiedenen gealterten Membranen zu messen. Einige Ergebnisse von etwa 200 derartigen Versuchen sind in den Abb. 3 und 4 dargestellt. Vor allem ist festzustellen, daß mit fortschreitender Alterung tatsächlich allmählich eine meßbare Schrumpfungsfähigkeit auftritt.

Die Schrumpfung ist bereits bei den 4–5tägigen Membranen meßbar, allerdings ohne Belastung, indem diese Membranen in KJ-Lösung einen schleimigen Charakter annehmen und eine bedeutsame Lösbarkeit zeigen.

Mit fortschreitender Alterung nimmt die Geschwindigkeit der Schrumpfung zu, und die Löslichkeit nimmt ab, um allmählich bis auf Null herabzusinken. Es ist beachtenswert, daß sich die Schrumpfungsfähigkeit mit fortschreitender Alterung nicht monoton ändert, sondern eine Zeitlang eine Zunahme, dann eine Abnahme aufweist. Wie aus den Versuchsergebnissen zu ersehen, zeigen die 3–4monatigen Membranen etwa 50%ige Schrumpfung, während bei den 9 Jahre alten Membranen die Schrumpfung nur 25–30% beträgt. Jedenfalls ist schon nach 5 Monaten keine Peptisierbarkeit, lediglich eine meßbare Ausdehnung nach der anfänglichen Schrumpfung zu beobachten. Dieser Befund spricht dafür, daß sich in der Struktur der getrockneten Kollagengele ein weitgehend konstanter Zustand bereits nach einigen Monaten einstellt.

Die angeführten Versuche sprechen eindeutig dafür, daß die aus wäßrigen Kollagenlösungen durch Eintrocknen darstellbaren Xerogele mit der Zeit derartige dynamische und strukturelle Änderungen erleiden, die schließlich zu einer gewissen Regenerierung der ursprünglichen Eigenschaften führen. Auf die nähere Diskussion der Frage, welche Teilvorgänge es sind, die bei der Alterung der „regenerierten" Kollagengele die maßgebende Rolle spielen und zur Entwicklung eines relativ stabilen Zustandes führen, wollen wir vorläufig verzichten. Um dies zu ermöglichen, müssen die Untersuchungen noch auch in anderen Richtungen ausgedehnt werden.

Zusammenfassung

1. Es wird die bei den natürlichen Kollagenprodukten, insbesondere in KJ- und K_2HgJ_4-Lösungen, beobachtbare Schrumpfungserscheinung an aus Kollagenlösungen hergestellten Membranen untersucht. Diese wurden nach Eindampfen von aus Fischblasen mit verdünnter Essigsäure hergestellten Kollagenlösungen erhalten. Die Erscheinung wurde in 40%iger Kaliumjodidlösung quantitativ untersucht.

2. Es wird festgestellt, daß sich die genügend gealterten Kollagenmembranen bezüglich der Schrumpfung ähnlich verhalten wie die natürlichen Kollagenprodukte. Die frisch hergestellten Membranen zeigen keine Schrumpfung, sondern lösen sich in 40%iger KJ-Lösung auf. Im Laufe der Zeit nimmt die Löslichkeit ab, und allmählich tritt die Schrumpfungsfähigkeit auf. Die Schrumpfung läßt sich ohne Belastung bereits nach 4–5 Tagen messen. Später ist die Schrumpfung auch unter Belastung der Membranen meßbar. Nach 5–6 Monaten hört die Löslichkeit schon ganz auf, es läßt sich nur eine etwa 25%ige Schrumpfung und eine darauf folgende, etwa 11%ige Ausdehnung feststellen. Dieselben Werte konnten auch bei den sehr gealterten, etwa 9 Jahre alten Membranen festgestellt werden.

3. Die Beobachtungen sprechen dafür, daß in den „künstlichen" Kollagenmembranen im Laufe der Zeit quasi eine Regeneration vor sich geht, die zur Entwicklung einer den Naturprodukten ähnlichen Struktur führt.

Schrifttum

1) Nageotte, J., C. R. Acad. Sci. **184**, 224 (1927); C. R. Soc. Biol. Paris **96**, 172 (1927); **98**, 142 (1928).
2) Huzella, T., Die zwischenzellige Organisation (Jena 1941).
3) Buzágh, A., Kolloid-Z. **85**, 318 (1938); **101**, 149 (1942); J. Amer. chem. Soc. **61**, 961 (1939); Buzágh, A. und J. Szönyi, Acta Chim. Hung. **3**, Fasc. 3 (1953).
4) Banga, J., J. Balo und D. Szabó, Nature **174**, 788 (1954).
5) Banga, J., Dissertation (Budapest 1955).

Aus dem Institut für physikalische Chemie der Universität Graz (Österreich)

Über die Herstellung von Faserpräparaten für die vergleichende röntgenographische Messung des kristallinen Anteiles

Von O. Kratky und A. Krausz

Mit 2 Abbildungen und 1 Tabelle

(Eingegangen am 19. Oktober 1956)

Bei der vergleichenden Messung des kristallinen Anteiles mehrerer Proben, wie sie z. B. an Textilfasern interessant ist, sind im wesentlichen drei Bedingungen zu erfüllen:

1. Gleiche geometrische Verhältnisse der Kamera,
2. Gleiche Belichtungsbedingungen,
3. Gleiche äußere Form des Präparates und Erfassung eventueller Unterschiede in der Dichte und im Orientierungszustand.

Die erste Bedingung ist beinahe trivial. Man wird selbstverständlich die gleiche Kamera zur Aufnahme verwenden und dafür sorgen, daß nicht durch grobe Dejustierung

während der Durchführung der Serie der Primärstrahlquerschnitt eine wesentliche Änderung erfährt.

Zur Erzielung gleicher Belichtungsbedingungen bzw. der Schaffung der Voraussetzungen, um den Effekt auf gleiche Belichtungsbedingungen umrechnen zu können, wurden verschiedene Wege beschritten.

Eine quantitative Lösung ist von dem einen von uns gemeinsam mit F. Schoßberger und A. Sekora (1) in Gestalt der „Vergleichskamera" gegeben worden. Sie ist so beschaffen, daß zwei Präparate abwechselnd kurzzeitig zusammen mit je einem zugehörigen Röntgenfilm in den Strahl gebracht werden. Auf diese Weise gelingt es, alle durch Schwankung der Strahlungsintensität bedingten Fehler herauszumitteln (nach dem gleichen Prinzip kann man natürlich auch eine Kamera bauen, in welcher unmittelbar vier oder mehr Proben verglichen werden). Eine gemeinsam mit A. Sekora (2) durchgeführte Untersuchung der relativen kristallinen Anteile von regenerierter Zellulose von höchsten Quellungsgraden bis zum trockenen Präparat, ungedehnt und gedehnt, ließ die Brauchbarkeit des Verfahrens erkennen (3).

Einen anderen Weg hat Goppel (4) beschritten, der gleichzeitig mit dem Präparat eine knapp vor dem Film angebrachte Eichsubstanz mitbestrahlt. Die Eichlinien kommen dann im innersten Teil des Bildes, innerhalb der vom Präparat stammenden Reflexe zustande. Die bei den verschiedenen Präparaten allenfalls auftretenden Unterschiede in den Belichtungsbedingungen können nun mittels der stets gemessenen Eichinterferenzen eliminiert werden. P. H. Hermans (5) hat dieses Verfahren ausgebaut und sehr erfolgreich auf dem Zellulosegebiet angewendet.

E. Treiber (6) schließlich hat in unserem Arbeitskreis das Goppelsche Verfahren modifiziert. Er verwendet als Eichsubstanz eine Nickelfolie, die aber in solcher Weise angebracht wird, daß eine zur Eichung geeignete Interferenz im äußeren Teil des Diagramms, also außerhalb der Präparatreflexe auftritt. Der innere Teil des Diagramms ist gegen die Nickelstreuung abgeschirmt

Es ist keine Frage, daß mit fortschreitender Entwicklung der Hochspannungstechnik die meisten mit Feinstrukturuntersuchungen befaßten Laboratorien über ausreichend stabilisierte Anlagen verfügen werden, so daß, wenn nur die Kamera genügend sicher justiert ist, gleiche Belichtungsbedingungen garantiert sind. Man wird dann lediglich darauf zu achten haben, daß die zu vergleichenden Aufnahmen gleichzeitig entwickelt oder noch besser direkt auf dem gleichen Film in einer Schiebekassette hergestellt werden.

Wir können also zusammenfassend feststellen, daß die Einhaltung gleicher Belichtungsbedingungen bzw. die Umrechnung auf solche in verschiedener Weise einwandfrei durchführbar ist.

Die dritte Bedingung, nämlich die Herstellung vergleichbarer Präparate, scheint hingegen derzeit die größten Fehlerquellen zu verursachen.

P. H. Hermans hat aus den zu vergleichenden Fasern Knäuel von regelmäßiger äußerer Form und gleicher Dimension (lineare Abmessung in der Größenordnung 2 mm) hergestellt. Bei Verwendung der wenig absorbierten Molybdänstrahlung werden sich Abweichungen von der Gleichheit der Größe und Gestalt, sowie von der Gleichmäßigkeit der Packungsdichte etwa proportional diesen Fehlern auswirken. Um sie in zulässigen Grenzen zu halten, muß der Experimentator entsprechende Übung und Geschicklichkeit besitzen.

Wir bezweifeln gar nicht, daß diese Voraussetzungen in den schönen Untersuchungen von Goppel, P. H. Hermans u. a. vorhanden waren; bei einem Verfahren, dessen routinemäßige Anwendung wünschenswert ist, stellt aber diese Inanspruchnahme besonderer Qualitäten des Experimentators einen gewissen Nachteil dar.

Wir haben uns bemüht, eine Arbeitsweise zu entwickeln, bei welcher die obengenannten Schwierigkeiten nicht so leicht zu erheblichen Fehlerquellen führen können. Dieses Verfahren zur Herstellung geeigneter Präparate ist durch folgende wesentlichen Merkmale gekennzeichnet.

1. Der Präparatträger hat die Gestalt eines Würfels. Die Kanten bilden Messingverstrebungen; fünf der Flächen sind mit sehr dünnen Perlonfolien verschlossen (die durch ihre Eigenstreuung nicht nennenswert stört), bei der sechsten Fläche erfolgt ein gleicher Verschluß nach Einfüllen des Präparates. Die Durchstrahlung erfolgt normal zu einer Würfelfläche.

2. Die durchstrahlte Substanzmenge (sie ergibt sich aus der Kantenlänge des Würfels und der Schüttdichte) ist so gewählt, daß für den mittleren Weg s der abgebeugten Strahlung gilt:

$$\bar{s} = \frac{1}{\mu} = \frac{\tau}{\ln 2} \qquad [1]$$

(μ = Absorptionskoeffizient, τ = Halbwertsschichtdicke). Bei dieser Dimensionierung ist die abgebeugte Intensität in ausreichend guter Näherung gegeben durch

$$I = \bar{s} \cdot e^{-\mu \cdot s} \qquad [2]$$

(die exakte Lösung ist mit elementaren Mitteln zu erbringen, für den vorliegenden Zweck genügt die angegebene Näherung aber vollauf).

Der Ausdruck [2] hat für den durch [1] gegebenen Wert von s sein Maximum, und in dessen Umgebung ist I naturgemäß wenig empfindlich für Veränderungen von $\bar{s}$. Fehler in der durchstrahlten Substanzmenge wirken sich daher ungleich we-

niger aus als bei den bisher üblichen Verfahren. Vgl. auch (7). Dies ist an Abb. 1, welche I als Funktion von s gemäß [2] darstellt, zu erkennen.

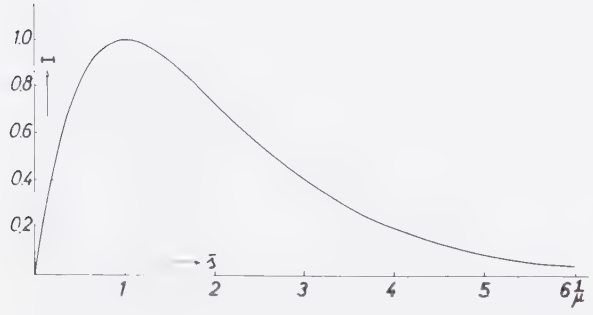


Abb. 1. Zusammenhang zwischen abgebeugter Intensität und Präparatdicke

Wie man durch Einsetzen in [2] auch sofort ausrechnen kann, verursacht z. B. die Veränderung der Weglänge um $\pm$ 10% eine Abnahme der abgebeugten Energie um rund 0,5%; erst bei Veränderungen des Weges um $\pm$ 20% wird die Intensitätsabnahme 1,5% (bei Vergrößerung des Weges) bzw. 3% (bei Verkleinerung des Weges).

Durch den Kunstgriff der vorgeschlagenen Wahl der Dicke werden also alle das Gesamtgewicht und die Gleichmäßigkeit der Pakkungsdichte betreffenden Fehler sehr stark gepuffert. Bei kleinen Ablenkungswinkeln (einige Grade) kann man wegen dieser Unempfindlichkeit s einfach gleich der Dicke d des Präparates (= Kantenlänge des Würfels) setzen, bei mittleren Winkeln ist für den mittleren Weg des abgebeugten Strahles der korrekte Wert zu verwenden:

$$s = \frac{d}{2} + \frac{d}{2\cos 2\vartheta} \qquad [3]$$

also

$$d = \frac{2\bar{s}}{1 + \frac{1}{\cos 2\vartheta}} \cdot \frac{2}{1 + \frac{1}{\cos 2\vartheta}} \cdot \frac{1}{\mu} \qquad [4]$$

(ϑ = Braggscher Winkel).

Natürlich kann die optimale Ermittlung der Durchstrahlungsdicke immer nur für einen Winkel erfolgen. Wegen der geringfügigen Winkelabhängigkeit wird es aber genügen, auf einen mittleren Winkel einzustellen.

So sind z. B. die Unterschiede des Korrekturfaktors $2/\left(1 + \frac{1}{\cos 2\vartheta}\right)$ für $2\vartheta = 10°$ und $20°$ gegenüber dem Faktor für den mittleren Winkel 15° nur + 0,0096 bzw. — 0,0138, liegen also in der Größenordnung von 1% und daher innerhalb der sonstigen Fehlerquellen.

Durch die würfelförmige Gestalt des Präparates sind bei zentraler Durchstrahlung nur Ablenkungswinkel 2ϑ bis höchstens 26° vermeßbar, was aber in den meisten Fällen genügt. Man kann aber auch exzentrisch durchstrahlen und erhält dann immer noch ausreichende große Teile von Interferenzkreisen mit wesentlich größeren Werten von 2ϑ. Bei unseren bisherigen Untersuchungen bestand aber kein Bedürfnis nach einer solchen Modifikation.

3. Hat man faserige Präparate zu untersuchen, so ist die Aufgabe der Herstellung eines isotropen Präparates zu lösen. Wir haben derartige Materialien einigermaßen fein zerschnitten und in den würfeligen Präparatträger eingefüllt. Aus der Forderung [1] ergibt sich die in einen Träger bestimmter Dimension einzufüllende Gewichtsmenge. Natürlich muß durch einen Vorversuch die Dichte bei leichter Schüttung ausprobiert werden, und danach hat man umgekehrt die Dimension des Präparatträgers zu wählen. Wir fanden, daß eine Kantenlänge von 13 mm eine für die meisten Textilfasern sehr geeignete Dimension darstellt. Die ungewohnte Größe des Präparates verringert natürlich die Auflösung. Dieser Umstand ist meist belanglos, weil ja keine genaue Messung von Linienlagen vorgenommen werden soll. Natürlich kann man durch Vergrößerung des Abstandes Präparat – Film die Auflösung wieder beliebig hinaufsetzen – allerdings unter Verlängerung der Belichtungszeit.

4. Zur Kontrolle der Isotropie wird jedes Präparat in zwei aufeinander senkrechten Richtungen durchstrahlt. Es kann nämlich leicht passieren, daß Präparate, die parallel zur Schüttrichtung durchleuchtet werden, zwar gleichmäßige Interferenzkreise zeigen, dennoch aber eine Ringfaserstruktur aufweisen, weil sich die Fäserchen merklich in die Ebene normal zur Schütt- und Durchstrahlungsrichtung gelegt haben. Eine zweite zur ersten senkrechte Durchleuchtung deckt diesen Fehler sofort auf und veranlaßt die Schüttung zu wiederholen oder unter Verwendung eines größeren Präparatträgers entsprechend lockerer einzuschütten.

Experimentelle Beispiele

Für die Untersuchung der in der beschriebenen Art dargestellten Präparate kann man natürlich jedes der eingangs erwähnten Verfahren verwenden.

Wir haben uns einer Anordnung bedient, die im wesentlichen dem Goppelschen Verfahren entspricht (Interferenz der Eichsubstanz liegt innerhalb der Präparatinterferenzen). Vom Treiberschen Verfahren ist aber die Eichsubstanz, nämlich eine 0,01-mm-Nickelfolie, übernommen. Dieses Material eignet sich wegen seiner leichten Beschaffbarkeit, Handlichkeit und Unveränderlichkeit sehr gut für diesen Zweck. Damit soll aber in keiner Weise die Güte des Goppelschen Vor-

schlages angezweifelt werden. Abb. 2 gibt ein Schema der Anordnung[1]).

Die Kamera ist durch folgende Daten charakterisiert.

1. Die Abmessungen des Präparatträgers sind 12 × 12 13 mm. Die Durchstrahlung erfolgte in der Längsrichtung (die kleine Abweichung von der Würfelgestalt hat keinen besonderen Grund, sondern ist ein mehr zufälliges Ergebnis unserer Versuche. Sie ist im übrigen bedeutungslos).

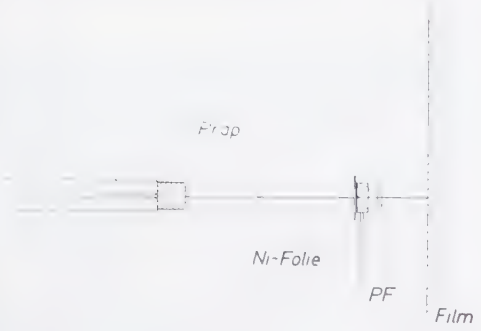


Abb. 2. Schema der Kamera zur Bestimmung des Kristallinitätsgrades

2. Die gegenseitige Lage von Präparat, Nickelfolie, Primärstrahlfänger und Film ist aus Abb. 2 zu entnehmen.
3. Die Rundblende hat eine lichte Weite von 0,8 mm.

Über die untersuchten Zellulosepräparate sind folgende Angaben zu machen.

Die Einwaage an Substanz betrug in allen Fällen 168,2 mg. Dies entspricht einer Schüttdichte von 0,0899. Bei Annahme einer wahren Dichte der Zellulose von 1,6 entspricht dies einer kompakten Schichtdicke von 0,73 mm.

Aus der wahren Dichte der Zellulose errechnet man mit den bekannten Massen-Absorptionskoeffizienten

$$\mu = 13{,}9.$$

Für den angenommenen mittleren Ablenkungswinkel von 18° ergibt sich die optimale Schichtdicke gemäß [4] zu

$$d = 0{,}70 \text{ mm},$$

was genügend genau mit der angewendeten kompakten Schichtdicke übereinstimmt.

Die Belichtungszeiten betrugen bei 30 kV und 20 mA und Halbwellenbetrieb 30 Stunden.

Die Ergebnisse einiger Messungen sind in Tab. 1 niedergelegt. Die Präparate 3 bis 5 stellen regenerierte Zellulose dar, die Präparate 1, 2, 6 und 7 native Zellulose. Im ersten Fall wurde als Maß für den kristallinen Anteil die Gesamtfläche von A_0, A_3 und A_4, im letzten Fall die von A_1, A_2 und A_4 verwendet. Sämtliche Flächen sind auf die Eichinterferenz der Lenzinger Zellwolle bezogen. Setzen wir nun mit P. H. Hermans für diese den kristallinen Anteil mit 40% an, so ergeben sich die übrigen in der Tabelle aufgeführten Werte. Soweit ein Vergleich mit den Hermansschen Messungen möglich war, ist die Übereinstimmung sehr befriedigend. Unsere von Waldhof stammenden Zellstoffe sind nicht identisch mit den von Hermans untersuchten, so daß die hier vorliegende etwas größere Abweichung nichts besagt.

Der Zellstoff-Fabrik Waldhof sagen wir für die Bereitstellung von apparativen Hilfsmitteln unseren verbindlichsten Dank. Zu besonderem Dank sind wir für vielfache Förderung der Österreichischen Gesellschaft für Holzforschung verpflichtet.

Tabelle 1
Kristallinitätsbestimmung an Zellulosepräparaten

Präparat	Schwärzung der Ni-Vergleichsinterferenz	Reduzierte Fläche der kristallinen Anteile in cm²	% krist. Anteil	Vergleich mit Ergebnissen von P. H. Hermans
Ägyptische Baumwolle	0,765	30,8	70,8	70,2
Linters	0,700	31,6	72,7	72,6
Lenzinger Zellwolle	0,704	17,4	40,0	–
Courtaulds-Köln Zellwolle	0,565	17,8	40,8	
Cuprama-Zellwolle	0,730	17,7	40,6	39,3 (für Stapelfaser)
KZBN (Zellstoff von Waldhof) unbehandelt	0,774	27,8	63,8	61,5 (Zellstoff)
KZBN (Zellstoff von Waldhof) gemahlen	0,677	23,5	54,0	

Zusammenfassung

Die größten Fehlerquellen bei der Bestimmung der Kristallinität von faserigen Substanzen sind durch die Schwierigkeiten bedingt, bei verschiedenen Präparaten exakt gleiche äußere Dimension und Maße gleichzeitig mit vollständiger Isotropie zu realisieren. Es wird gezeigt, daß die von Massenunterschieden herrührenden Fehler überaus klein werden, wenn man dem Präparat eine solche Dimension gibt, daß die Streuung etwa maximal ist. Die Forderung der Isotropie wird durch Zerschneiden und sehr lockeres Einfüllen in einen genügend großen Präparatträger (bei Zellulosefasern etwa 13 mm linear) erreicht. An einigen Zellulosepräparaten durchgeführte Messungen zeigen gute Übereinstimmung mit den Ergebnissen von P. H. Hermans.

Schrifttum

1) O. Kratky, F. Schoßberger und A. Sekora, Z. Elektrochem. **48**, 409 (1942).

2) Kratky, O. und A. Sekora, Kolloid-Z. **108**, 169 (1944).

3) Kürzlich haben P. H. Hermans und A. Weidinger (Makrom. Chem. **18–19**, 75 [1956]) die gleiche

[1]) Die zunächst verwendete Treibersche Anordnung ist für den vorliegenden Zweck nicht sehr geeignet, weil infolge der durch die große Präparatdicke bedingten breiten Interferenzen Überschneidungen dieser mit den knapp außerhalb gelegenen Nickelinterferenzen zustandekommen.

Fragestellung nochmals aufgegriffen und sind zu einer Bestätigung unserer seinerzeitigen Ergebnisse gelangt.

4) Goppel, J. M., Appl. Sci. Res. (A) **1**, 3 (1949).

5) Hermans, P. H., Kolloid-Z. **115**, 103 (1949); **120**, 3 (1951); Makrom. Chem. **6**, 25 (1951); P. H. Hermans und A. Weidinger, J. Polymer. Sci. **4**, 135, 317, 709 (1949); **5**, 565 (1950); **6**, 533 (1951); J. Applied Phys. **19**, 491 (1948).

6) Treiber, E., W. Berndt, M. Ruck und H. Toplak, Chem.-Ing.-Technik **1954**, S. 687.

7) Kratky, O., Kolloid-Z. **144**, 110 (1955), vgl. insbesondere S. 118, Abb. 8.

Aus dem Zentrallaboratorium der Deutschen Erdöl-Aktiengesellschaft, Hamburg

Zur Struktur des Polyäthylens

Von A. Schram

Mit 11 Abbildungen

(Eingegangen am 6. August 1956)

I. Einleitung

Der Feinbau von Polyäthylen und anderen linearen Hochpolymeren ist durch zwei Ordnungsprinzipe gekennzeichnet: Einerseits sind mikrokristalline Nahordnungen mit wohldefiniertem Kristallgitter und andererseits um mehrere Größenordnungen größere Überstrukturen vorhanden, die meist als Sphärolithe in Erscheinung treten.

Mit Hilfe der Röntgeninterferenzen konnte Bunn (1) beweisen, daß Polyäthylen in einem Gitter mit rhombischer Elementarzelle, dessen Dimensionen genau angegeben werden können, kristallisiert. Dabei betragen die Abmessungen eines einzelnen „Kristalls" nur Bruchteile der Länge eines Makromoleküls. Die einzelnen „Kristalle" sind durch amorphe Bezirke getrennt und untereinander über die amorphen Bezirke durch Hauptvalenzen verbunden. Die Ausbildung definierter ebener Begrenzungsflächen ist dadurch unmöglich. Die Kristallite sind vielmehr an ihren Enden mehr oder weniger „ausgefranst" (amorph). Aus solchen Vorstellungen über die enge Verkettung zwischen „Fransenkristallen" und amorphen Anteilen entwickelten z. B. Überreiter und Orthmann (2) eine thermokinetische Deutung des anisothermen Schmelzens teilkristalliner Makromoleküle, und auch sonst haben sich diese Anschauungen in jeder Hinsicht bewährt [vgl. (3)].

II. Sphärolithische Strukturen

Mit lichtoptischen Methoden sind im Polyäthylen nur die Überstrukturen nachzuweisen, über deren Aufbau bisher noch bedeutend mehr Unklarheiten bestehen, als das bei den Fransenkristallen der Fall ist. Die beim Betrachten von Polyäthylen im Polarisationsmikroskop sichtbaren Strukturen (Abb. 1–7, 9–11) wurden ursprünglich in Analogie zu den aus der Kristallographie bekannten kugeligen, zentrisch symmetrischen Kristallaggregaten Sphärolithe genannt. Bryant und Mitarb. (4) bezeichnen jedoch schon alle an Hochpolymeren beobachteten Überstrukturen als Sphärolithe, indem sie diese umfassend als teilweise orientierte Aggregate von Kristalliten und den anhaftenden amorphen Regionen definieren.

Durch Zusammenfassung der bisherigen Arbeiten über Sphärolithbildung in Hochpolymeren kommt Brenschede (5) zu folgenden Regeln über die Bildung dieser Strukturen: Nur solche lineare Hochpolymere, die kristalline Ordnungszustände ausbilden können, können auch sphärolithische Struktur aufweisen (diese empirische Regel ist mit der Sphärolithdefinition von Bryant identisch). Alle Versuchsbedingungen, die die Kristallitbildung fördern, fördern auch die Sphärolithbildung. In der Höhe der kristallinen Ordnung zwischen Sphärolith und sphärolithfreier Umgebung besteht kein Unterschied. Der Sphärolith baut sich radial wachsend aus den Primärbereichen auf, wobei bevorzugte Richtungen in diesen Bereichen kugelsymmetrisch liegen. Keime wirken als Ausgangspunkte für das Wachstum, das zunächst nur in 2 Richtungen vor sich geht und erst allmählich Kugelsymmetrie annimmt. Die Ausrichtung der Kettenmoleküle ist gewöhnlich tangential.

Beim genaueren Betrachten sphärolithischer Strukturen im Polarisationsmikroskop kann man außer dem normalen Sphärolithenkreuz (Abb. 1) oft noch weitere Strukturen beobachten[1]).

Dabei ist besonders interessant, daß es gelingt, die verschiedensten Strukturen mit dem gleichen Hochpolymeren, dem Polyäthylen, zu erhalten. Die in Abb. 2, 3 und 4

[1]) Mit dem Elektronenmikroskop und dem Phasenkontrast-Mikroskop erhaltene Bilder der sphärolithischen Feinstruktur von Polyäthylen geben G. C. Claver und Mitarbeiter (14) wieder.

erkennbaren Ringsysteme und die aus Abb. 5 ersichtliche Aufspaltung des Sphärolithen kreuzes in Zickzackkurven ist besonders von Keller (6) an Polyestern aus Terephthalsäure und Äthylenglykol und an Polyäthylen beobachtet und ausführlich kommentiert worden.

Keller erklärt diese Ring- und Zickzackstrukturen, indem er annimmt, daß der Sphärolith aus Fibrillen aufgebaut ist, die von einem Zentrum ausgehen und wendelförmig gedreht sind[2]). Diese Wendeln können je nach der Kristallisationstemperatur völlig gestreckt oder sehr eng (spiralig) gedreht sein. Keller kann dieses Bauschema auch erfolgreich zur Erklärung des Dehnungs-Relaxationsverhaltens von Polyäthylen benutzen. Keller weicht dabei in einem Punkt von den Aussagen anderer Autoren völlig ab, indem er feststellt, daß die Sphärolithe die kristallinen Anteile enthalten, und daß das Gebiet zwischen den wachsenden Sphärolithen keine Röntgeninterferenzen zeigt.

Abb. 6 zeigt, daß auch die Ringe innerhalb des Sphärolithen noch eine Art Feinstruktur in Form von ziemlich regelmäßigen Unterbrechungen zeigen können. Diese Erscheinung wurde in Hochpolymeren bisher noch nicht beobachtet.

Der in Abb. 7 dargestellte, dendritenartige Sphärolithtyp, dessen Aussehen mit und

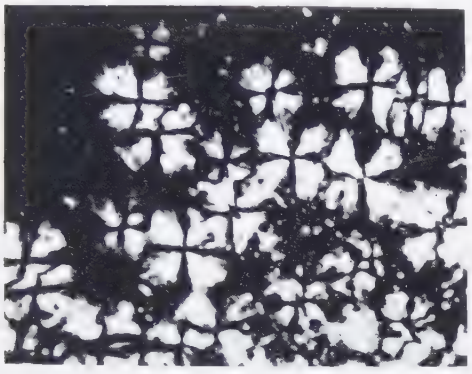


Abb. 1. Lupolen DVLT, gekreuzte Nicols, 600fach

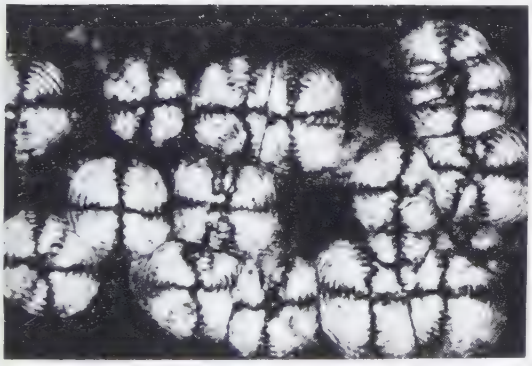


Abb. 2. Polyäthylen nach Ziegler $M = 46000$ [viskosimetrisch durch Vergleich mit Hochdruckpolyäthylen vgl. (8)], gekreuzte Nicols, 600fach

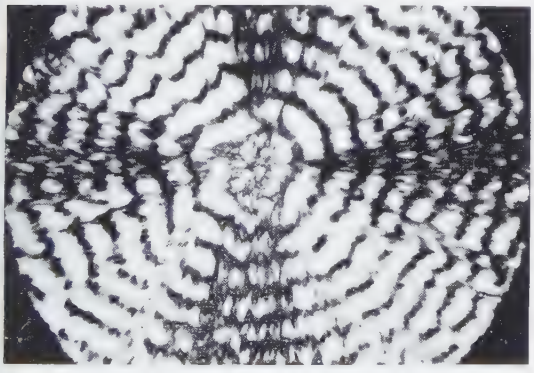


Abb. 3. Polyäthylen nach Ziegler $M = 1000000$ auf 350° C erhitzt und abgekühlt, zweidimensional ausgebildeter Sphärolith, gekreuzte Nicols, 520fach

[2]) J. J. Point (15) schließt aufgrund von Röntgendaten auf eine spiralige Anordnung der Kristallite.

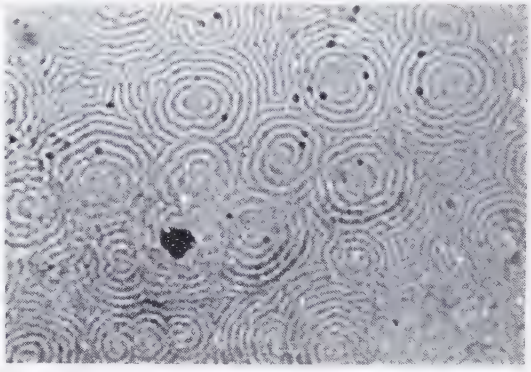


Abb. 4. Polyäthylen nach Ziegler $M = 46000$ Hellfeld ohne Polarisationseinrichtung, 370fach

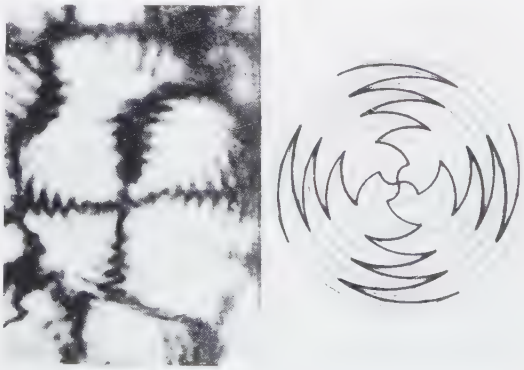


Abb. 5. Links: Polyäthylen nach Ziegler $M = 46000$, gekreuzte Nicols 950fach. Rechts: In Zickzacklinien aufgespaltenes Sphärolithenkreuz, konstr.

ohne Polarisationseinrichtung nahezu identisch ist, wurde von Schuur (7) bereits einmal bei Guttapercha gefunden und mit einer symmetrisch zum Radius unter 45° geneigten Anordnung der Kristallite erklärt. Eine andere Erklärung wird später gegeben.

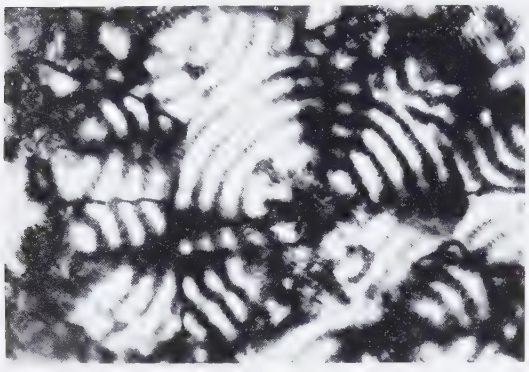


Abb. 6. Polyäthylen nach Ziegler $M = 46000$, zweidimensional ausgebildeter Sphärolith, gekreuzte Nicols, 1500fach

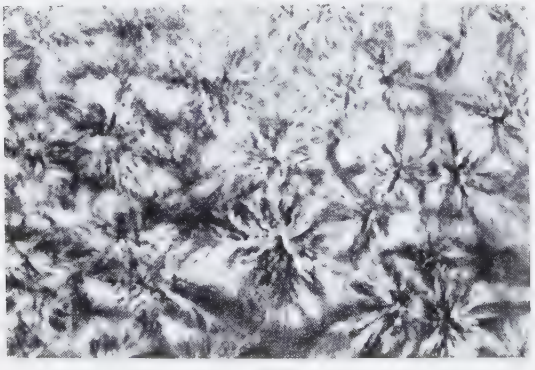


Abb. 7. Lupolen DVLT, nach extrem langsamer Abkühlung, gekreuzte Nicols, 320fach, ohne Polarisationseinrichtung gleiches Bild

Selbstverständlich ist die Ausbildung von Überstrukturen sowohl von den Materialeigenschaften, als auch von den Abkühlungsbedingungen abhängig. Als Materialeinflüsse auf den Ordnungszustand von Polyäthylen sind insbesondere Molekulargewicht, Molekulargewichtsverteilung, Verzweigungen und Vernetzungen der Molekülketten, Gehalt an niedrigstmolekularen Anteilen und schließlich der Gehalt an Verunreinigungen, die eventuell als Kristallisationskeime wirksam werden können, zu nennen. Von den Abkühlungsbedingungen sind besonders die Abkühlungsgeschwindigkeit, die Maximaltemperatur der Schmelze vor der Abkühlung und bei einer nur wenig über das Schmelzende erhitzten Schmelze auch der bei der letzten Abkühlung erreichte Ordnungszustand von Bedeutung. Die Auswirkungen dieser Einflüsse auf die beschriebenen Strukturen sind sehr schwierig abzuschätzen, weil sich die einzelnen Effekte überlagern und auch nicht beherrschbare Zufälligkeiten bei der Herstellung der Präparate eine Rolle spielen. Ein besonders auffälliger Materialeinfluß zeigt sich bei den Ringstrukturen. Die Ringstrukturen sind bei den Niederdruck-Polyäthylenen nach Ziegler (8) durchweg deutlicher ausgebildet als bei den Hochdruck-Polyäthylenen. Beim Hochdruck-Polyäthylen sind meist nur sehr feine Ringstrukturen zu erkennen, die beim Heben und Senken des Tubus wandern und ganz den Eindruck von Interferenzerscheinungen erwecken. Nur selten kommt es bei diesem Produkt zur Ausbildung kräftiger Ringstrukturen. Das verschiedene Auftreten von Ringstrukturen bei Hochdruck- und Niederdruck-Polyäthylen kann bei Produkten mit verschiedenem Molekulargewicht im gleichen Ausmaß beobachtet werden und ist deshalb nicht molgewichtsabhängig. Den entscheidenden Einfluß auf den Strukturunterschied zwischen diesen beiden Produkten dürfte die geringere Verzweigung und der damit zusammenhängende höhere kristalline Anteil (9) des Niederdruck-Polyäthylens ausüben. Der Einfluß der Molgewichtsverteilung auf die Überstrukturen konnte mit einer Probe nachgewiesen werden, die regelmäßig Präparate mit gut ausgebildeten Sphärolithen ergab. Nach dem Entfernen der niedrigmolekularen Anteile durch fraktioniertes Fällen war nur mehr geringe Neigung zur Ausbildung deutlicher Sphärolithe vorhanden. Dieser Zustand konnte dann allerdings auch durch das Zumischen geringer Mengen Hartparaffin nicht mehr geändert werden.

III. Abhängigkeit der Überstrukturen von thermischen Bedingungen

Die optische Anisotropie der Überstrukturen ermöglicht es, ihre Ausbildung durch Kennzeichnung des polarisationsoptischen Zustandes einer Probe zu erfassen. Ein geeignetes Verfahren und seine Anwendung auf die Untersuchung des Schmelzverhaltens von Polyäthylen wurde von Fischer und Schram (10) beschrieben. Dabei wird die in bekannter Schichtdicke in einer heiz- und kühlbaren Zelle befindliche Substanz mit linear polarisiertem Licht bestrahlt. Die Intensität des durchfallenden Lichtes wird

nach Durchgang durch einen mit konstanter Geschwindigkeit rotierenden Analysator gemessen und laufend registriert. Aus den registrierten Werten kann der von den statistisch angeordneten anisotropen Anteilen der Probe depolarisierte Lichtanteil und der gestreute Lichtanteil berechnet werden. Diese beiden Werte können in schichtdickenunabhängige Koeffizienten umgerechnet werden. Der so erhaltene Depolarisationskoeffizient hängt von der Zahl, den Dimensionen und der Doppelbrechung der anisotropen Teilchen ab und kann daher bei Polyäthylen geradezu als Maß für die „Konzentration" an Überstrukturen betrachtet werden.

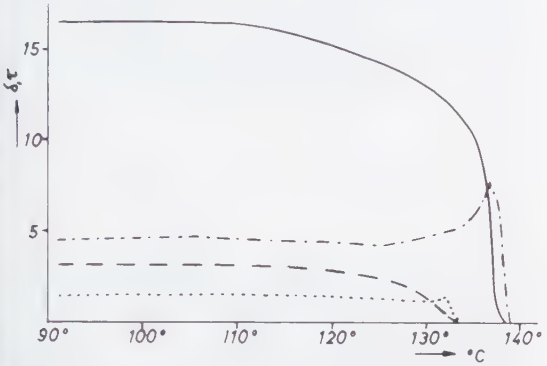


Abb. 8. Temperaturabhängigkeit des Depolarisationskoeffizienten δ (mm^{-1}) und des Trübungskoeffizienten τ (mm^{-1}) beim Aufschmelzen einer Probe Polyäthylen nach Ziegler.
δ ---- nach extrem langsamer Abkühlung
τ · · · · nach extrem langsamer Abkühlung
δ nach normaler Abkühlung
τ . . . . nach normaler Abkühlung

In Abb. 8 ist die Temperaturabhängigkeit des Depolarisations- und des Trübungskoeffizienten für den Aufschmelzvorgang von 2 Polyäthylenproben desselben Materials dargestellt, von denen die eine vor diesem Aufschmelzvorgang nach Aufheizen auf 200° unter normalen Bedingungen abgekühlt wurde, während die andere extrem langsam erstarrte. Bei der langsamen Abkühlung wurde die Temperatur am Beginn des eigentlichen Erstarrungsintervalls besonders langsam gesenkt. Der Temperaturintervall von 200° C bis Raumtemperatur wurde in 100 Stunden durchlaufen, davon entfielen auf das Intervall von 130–125° C allein 70 Stunden. Wie die Kurven der Abb. 8 zeigen, bewirkt die langsame Abkühlung eine Steigerung des Ordnungsgrades, die sich an den Überstrukturen besonders stark auswirkt und die auch eine beträchtliche Erhöhung des optischen Schmelzpunktes mit sich bringt. [Über einen Versuchsfehler von etwa 1° C hinausgehende Differenzen zwischen optischem Schmelzpunkt und dem mit Hilfe anderer Methoden ermittelten Ende des Schmelzintervalls liegen sicher nicht vor. Dies wurde u. a. auch durch Bestimmung der Temperaturabhängigkeit der Aufspaltung der Bande bei 13,8 μ im Ultrarot-Absorptionsspektrum bestätigt (11).] Das Verhalten eines solchen extrem langsam abgekühlten Präparates im Polarisationsmikroskop erlaubt den Schluß, daß hauptsächlich die Doppelbrechung der Überstrukturen erhöht wurde und keine besondere Veränderung in den Abmessungen oder der Anordnung der Überstrukturen auftritt. Ordnungsgemäße Messung der Doppelbrechung des Raumelementes eines Sphärolithen nach Brenschede (12) war bei diesen Präparaten leider nicht möglich, weil nie kompensierbare einzelstehende Sphärolithe vorkamen. Das aus Abb. 8 ersichtliche Trübungsmaximum am Ende des Schmelzintervalls, das beim Erstarrungsvorgang verstärkt auftritt, ist an anderer Stelle diskutiert worden (10).

An einem ebenso langsam abgekühlten Lupolenpräparat wurde der in Abb. 7 dargestellte dendritenförmige Sphärolithtyp ohne Achsenkreuz beobachtet. Offensichtlich wird hier trotz gekreuzter Polarisationseinrichtungen durch die gegenseitige Überlagerung und hohe Doppelbrechung der Überstrukturen nur mehr depolarisiertes Licht für die Abbildung wirksam. Ohne Polarisationseinrichtungen betrachtet sieht das Präparat dann ebenso aus.

Wie diese Versuche zeigten, kann der Ordnungsgrad der Überstrukturen durch extreme Abkühlungsbedingungen viel stärker gesteigert werden als der der kristallinen Nahordnung. Der kristalline Anteil (Nahordnung) erreicht ja bereits nach einer normalen Abkühlung ein Ausmaß von 50–85% (9), das naturgemäß nur mehr wenig gesteigert werden kann.

Für die Entstehung einzelner gut ausgebildeter Sphärolithe spielt die Keimzahl eine große Rolle. Erhitzt man die Probe auf 200° C, kühlt innerhalb weniger Minuten auf eine Temperatur ab, die innerhalb des eigentlichen Erstarrungsintervalls, aber unterhalb des deutlich sichtbaren Trübungsmaximums liegt, bleibt dann etwa 10 min in diesem Temperaturbereich und kühlt schließlich noch innerhalb weniger Minuten auf eine unterhalb des eigentlichen Schmelzintervalls liegende Temperatur ab, so erhält man Präparate, deren Sphärolithanordnung etwa den Abb. 1 und 2 entsprechen. Niedrige Maximal-

temperatur der Schmelze und langsame Abkühlung im Temperaturbereich des Trübungsmaximums ergibt meist hohe Keimzahl mit feinkörniger Überstruktur. Die in Abb. 11 dargestellten Mikroaufnahmen derselben Stelle eines Polyäthylenpräparates mit verschiedenen Beleuchtungsarten zeigen die im Zentrum der Sphärolithe befindlichen Keime sehr deutlich.

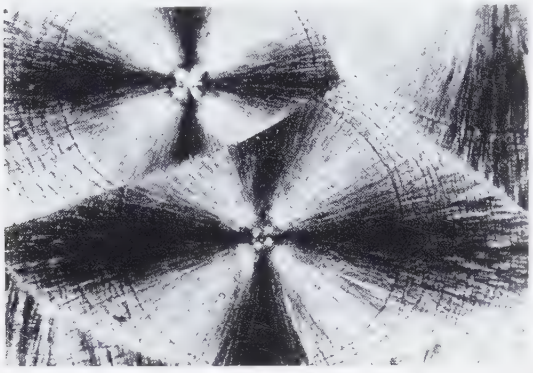


Abb. 9. Marlex (Niederdruckpolyäthylen der Philipps Co.) von 350° abgekühlt, zweidimensional ausgebildete Sphärolithe, gekreuzte Nicols, 87fach

Aus den Aufnahmen ist außerdem zu ersehen, daß dicht gescharte Sphärolithe zwischen gekreuzten Polarisationseinrichtungen Strukturen sichtbar werden lassen, die nicht sofort als sphärolithisch erkennbar sind.

Wahre Prachtexemplare an Sphärolithen entstehen oft aus stark überhitzten, bereits etwas thermisch abgebauten Schmelzen mit wenig Keimen. Bei solchen Sphärolithen sind meist die Ringstrukturen sehr deutlich ausgeprägt (Abb. 3) bzw. es zeigen sich sogar ringförmige Risse (Abb. 9). Im dünnen mikroskopischen Präparat sind diese großen Sphärolithe nur mehr zweidimensional ausgebildet. Die Abbildungsverhältnisse werden dadurch günstiger.

Die Beobachtung der Überstrukturen im Polarisationsmikroskop während des Aufschmelzens oder Erstarrens ist sehr instruktiv. Beim Aufschmelzen beobachtet man meist zunächst nur ein allmähliches Dunkelwerden des Gesichtsfeldes infolge abnehmender Doppelbrechung und erst ganz am Ende des Schmelzintervalls eine Verringerung des Durchmessers des Sphärolithen. Bei Sphärolithen mit Ringstruktur hat man dabei den Eindruck, daß sich von außen her ein Ring nach dem anderen auflöst. Beim Erstarren spielen sich diese Erscheinungen in umgekehrter Reihenfolge ab.

Gut ausgebildete Sphärolithe können einen höheren Schmelzpunkt besitzen als die übrigen Strukturen. Sie treten dadurch manchmal erst wenig unterhalb des optischen Schmelzpunktes deutlich hervor, wobei auch Ring-

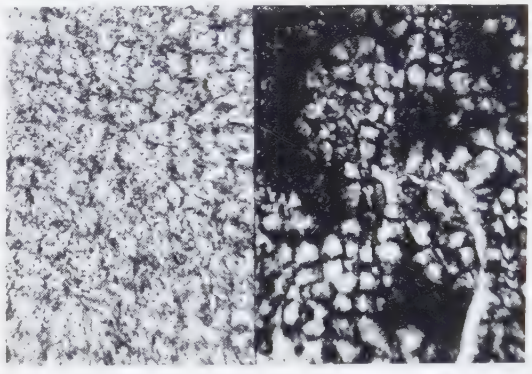


Abb. 10. Polyäthylen nach Ziegler $M = 46000$, gekreuzte Nicols, 170fach. Links: Raumtemperatur. Rechts: 127° C (optischer Schmelzpunkt bei 134°)

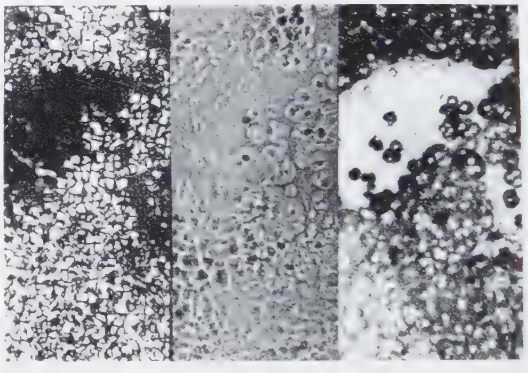


Abb. 11. Polyäthylen nach Ziegler, 140fach. Links: gekreuzte Nicols. Mitte: Hellfeld ohne Polarisationseinrichtungen. Rechts: Dunkelfeld

strukturen sichtbar werden. Abb. 10 zeigt diese interessante Erscheinung an Hand zweier Aufnahmen derselben Stelle desselben Präparates bei Raumtemperatur und 7° C unterhalb des optischen Schmelzpunktes.

IV. Diskussion

Die Tatsache, daß nahezu alle bei den verschiedensten linearen Hochpolymeren festgestellten Sphärolithtypen auch am Polyäthylen beobachtet werden konnten, erlaubt die Annahme eines einheitlichen Bauprinzips für die Überstrukturen aller linearer Hochpolymeren. Die Bezeichnung dieses Bauprinzips als sphärolithisch darf nicht zu seiner Beschränkung auf Strukturen führen, die

voll ausgebildete einzeln stehende Sphärolithe sichtbar werden lassen. Die äußere sphärolithisch-kugelige Form ist nur eine bei günstigen räumlichen Verhältnissen auftretende Folge eines bestimmten Bauprinzips.

Den Anschauungen von Keller (6) über den Aufbau sphärolithischer Strukturen liegt so ein einheitliches Bauprinzip zugrunde, nämlich von einem Zentrum ausgehende wendelförmig gedrehte Fibrillen als Bauelemente der Überstrukturen. Durch Variation der Steigung und des Durchmessers der Wendel kann Keller alle beobachteten Ring- und Zickzackstrukturen folgerichtig erklären. Ordnen sich z. B. anisotrope Bereiche innerhalb einer Kugel in dem Sinne, daß der Hauptbrechungsindex um den Radius der Kugel wendelförmige Drehungen beschreibt, so kann sicher ein Gebilde entstehen, daß zwischen gekreuzten Polarisationseinrichtungen das in Abb. 5 dargestellte Aussehen hat. Dabei muß allerdings vorausgesetzt werden, daß die wendelförmigen Drehungen des Hauptbrechungsindexes alle mit gleicher Steigung und in gleicher Phase erfolgen, da sie sich sonst gegenseitig kompensieren müßten. Wird dann jedoch dieser räumliche Verlauf des Hauptbrechungsindexes mit dem räumlichen Verlauf von fibrillenartigen Aggregaten von Makromolekülen identifiziert, und bedenkt man gleichzeitig, daß mit diesen kompliziert geformten Aggregaten das kugelige Volumen des Sphärolithen erfüllt werden muß, so resultiert ein Bauprinzip, das viel zu kompliziert ist, um wahrscheinlich zu sein.

Entscheidend für den Aufbau eines Sphärolithen ist das von einem Keim in der unterkühlten Schmelze induzierte radiale Wachstum. Nimmt man zusätzlich zu der bekannten bevorzugt tangentialen Molekülanordnung eine schalige Struktur an, so ist es möglich, sämtliche beobachteten Strukturen zu erklären, ohne komplizierte Ordnungsprinzipe zu Hilfe nehmen zu müssen. Die Entstehung der Schalen kann dabei so verstanden werden, daß sich die Molekülketten beim Wachstum des Sphärolithen nicht einzeln, sondern als vorgeordnete Bündel oder Fibrillen anlagern [vgl. (10), Trübungsmaxima beim Erstarren im Augenblick der Ausbildung der Überstrukturen]. Dabei können die einzelnen Schalen durch Unterschiede im Ordnungsgrad oder durch Orientierungsphänomene hervortreten.

Die mikroskopische Abbildung der Schalen als Ringstrukturen hängt von mehreren Einflüssen ab. Einfach sind die Abbildungsverhältnisse nur bei den flächenhaft ausgebildeten Sphärolithen, in denen die Schalen zu direkt abbildbaren Ringen degenerieren. Tatsächlich werden auch die Ringstrukturen bei den flächenhaft ausgebildeten Sphärolithen am besten abgebildet (Abb. 3, 6 und in Abb. 9 durch ringförmige Risse zusätzlich betont).

Bei kugeligen Sphärolithen können die Schalen beim Betrachten zwischen gekreuzten Polarisationseinrichtungen an den Stellen als Ringstrukturen abgebildet werden, an denen sie in ihrer senkrechten Projektion unter Berücksichtigung des jeweiligen Lichtweges Doppelbrechungsmaxima oder -minima aufweisen. Wenige, relativ dicke Schalen können dabei noch direkt abgebildet werden, während bei ungünstigeren Verhältnissen die von den einzelnen Schalen erzeugten Doppelbrechungsmaxima oder -minima sich so stark überlagern, daß nur mehr schwache interferenzartige Ringstrukturen übrigbleiben, etwa in der Art, wie es bei manchen Präparaten von Hochdruck-Polyäthylen der Fall ist. Im Grenzfall kann natürlich auch die Schalenstruktur verschwinden und ein homogener Sphärolith entstehen.

Für eine Auszeichnung der Schalen durch Unterschiede im Ordnungsgrad spricht das starke Hervortreten der Ringstrukturen unterhalb des optischen Schmelzpunktes, wenn nämlich die Anteile mit geringerem Ordnungsgrad schon geschmolzen sind. Die Erscheinung ist ganz knapp unterhalb des Schmelzpunktes noch deutlicher, als es Abb. 10 zeigt, dann jedoch nicht mehr fotografierbar, da sehr lange Belichtungszeiten nötig werden, während denen das Präparat dann meist restlos schmilzt. Für Ordnungsgradunterschiede innerhalb der Schalen spricht ferner die Tatsache, daß die Ringstrukturen oft auch im Hellfeld ohne Polarisationseinrichtungen sichtbar sind (Abb. 4) und sogar, wenn auch weniger deutlich, im Dunkelfeld hervortreten.

Hingegen ist die Aufspaltung des Sphärolithenkreuzes in Zickzacklinien als Orientierungsphänomen zu erklären. In Abb. 5 sind Zickzacklinien, die unter der Annahme konstruiert wurden, daß in aufeinanderfolgenden Schichten eine periodisch schwankende Auslöschungsschiefe auftritt, einem Sphärolithbild gegenübergestellt. Die Ursache für das Auftreten solcher Orientierungsphänomene könnte in der Krümmung der den Sphärolith aufbauenden Schalen liegen.

In den Schalen periodisch wiederkehrende Ordnungsgradunterschiede können durch eine

von Jenckel und Mitarb. (13) für die Ringstrukturen vorgeschlagene eutektische Kristallisation gebildet werden, wobei das Eutektikum aus Komponenten bestehen müßte, die verschieden starke Kristallisationsneigung besitzen. Für die Ausbildung eines solchen Eutektikums[3]) können dann auch Molgewichtsverteilung und niedrigstmolekulare Anteile eine Rolle spielen. Andererseits ist es auch möglich, daß die Ordnungsgradunterschiede innerhalb der Schalen dadurch gefördert werden, daß die durch die Einbeziehung der Kristallite in eine Überstruktur entstandenen Spannungen sich in weniger geordneten Schichten ausgleichen müssen.

Die Verbindung zwischen den einzelnen Schalen muß in allen Fällen so eng angenommen werden, daß die vom zentralen Keim induzierte radiale Wachstumsrichtung weitergeleitet werden kann.

Herrn Prof. Dr. Karl Fischer sei für die Anregung zu dieser Arbeit und sein förderndes Interesse an dieser Stelle bestens gedankt.

Herrn W. Kosmiadi habe ich für besondere Sorgfalt bei der Durchführung der praktischen Arbeiten zu danken.

Zusammenfassung

Die bei verschiedenen linearen Hochpolymeren als Überstrukturen festgestellten Sphäroliththypen konnten alle beim Polyäthylen beobachtet werden. Ein diesen Überstrukturen zugrunde liegendes gemeinsames Bauprinzip muß relativ einfach sein.

Entscheidend für den Aufbau einer sphärolithischen Struktur ist das von einem Keim in der unterkühlten Schmelze induzierte radiale Wachstum. Nimmt man zusätzlich zu der bekannten bevorzugt tangentialen Molekülanordnung eine durch Einbeziehung vorgeordneter Molekülaggregate in den sphärolithischen Ordnungszustand entstandene schalige Struktur an, so gelingt es, sämtliche beobachteten Strukturen zu erklären. Die einzelnen Schalen treten durch Ordnungsgradunterschiede und durch Orientierungsphänomene hervor.

Durch extrem langsame Abkühlung von Polyäthylenproben kann der Ordnungsgrad der Überstrukturen bedeutend stärker gesteigert werden als der Ordnungsgrad der kristallinen Nahordnung und eine beträchtliche Erhöhung des optischen Schmelzpunktes erzielt werden.

Die Bedingungen und Ursachen für die Ausbildung bestimmter Strukturen werden diskutiert.

[3]) Der Ausdruck „Eutektikum" ist nicht im strengen Sinn zu verstehen.

Schrifttum

1) Bunn, C. W., Trans. Faraday Soc. **35**, 482 (1939); Bunn, C. W. und T. C. Alcock, Trans. Faraday Soc. **41**, 317 (1945).

2) Überreiter, K. und H. J. Orthmann, Kolloid-Z. **132**, 61 (1953).

3) Stuart, H. A., Die Physik der Hochpolymeren. III. Band, Ordnungszustände und Umwandlungserscheinungen in festen Hochpolymerenstoffen (Berlin 1955).

4) Bryant, W. M. D., R. H. H. Pierce jr., C. R. Lindegren und R. Roberts, J. Polymer Sci. **16**, 131 (1955).

5) Brenschede, W., in (3), S. 500–18.

6) Keller, A., Nature **169**, 913 (1952); **171**, 170 (1953); J. Polymer Sci. **11**, 567 (1953); **15**, 31 (1955).

7) Schuur, G., J. Polymer Sci. **111**, 385 (1935).

8) Ziegler, K. und Mitarb., Angew. Chem. **67**, 545 (1955).

9) Grams, E. und E. Gaube, Angew. Chem. **67**, 548 (1955).

10) Fischer, K. und A. Schram, Angew. Chem. **68**, 406 (1956).

11) Fischer, K. und G. Brandes, Naturwiss. **43**, 223 (1956) und Privatmitteilung von G. Brandes.

12) Brenschede, W., Kolloid-Z. **114**, 35 (1949).

13) Jenckel, E., E. Teege und W. Hinrichs, Kolloid-Z. **129**, 19 (1952).

14) G. C. Claver jr., R. Buchdahl und R. L. Miller, J. Polymer Sci. **20**, 202 (1956).

15) J. J. Point, Bull. classe sci., Acad. roy. Belg. **41**, 982 (1955).

Aus dem Laboratorium für Kunststoffe der Deutschen Akademie der Wissenschaften zu Berlin

Zur Theorie des Abbaus von Kettenmolekülen

III. Über den eindeutigen Nachweis des statistischen Zerfalls

Von Siegfried Kästner

Mit 2 Abbildungen

(Eingegangen am 21. September 1956)

1. Einleitung

Die reaktionskinetische Behandlung des Abbaus von Kettenmolekülen wird in vier Schritten durchgeführt (1): Den Ausgang bildet die Annahme eines bestimmten Abbaumechanismus, an die sich die mathematische Formulierung als ein System von Differentialgleichungen anschließt. Danach erfolgt die Lösung der Differentialgleichungen und schließlich die Bestimmung der charakteristischen Reaktionskonstanten durch Vergleich mit den experimentellen Ergebnissen. Zeigen sich Unterschiede zwischen der mathematischen Lösung und den Messungen, so wird der Prozeß mit einem veränderten Reaktionsmechanismus wiederholt, bis eine befriedigende Übereinstimmung hergestellt ist. Hat man

diesen Zustand erreicht — ist also ein Reaktionsmechanismus gefunden, der den Experimenten entspricht —, so tritt die Frage nach der Eindeutigkeit des Ergebnisses auf. Verläuft der Abbau wirklich nach dem ermittelten Abbaumechanismus, oder gibt es noch andere Mechanismen, die ebenfalls mit den Messungen im Einklang stehen?

Die Lösung dieses Problems hängt von der Menge des experimentellen Materials ab, das zum Vergleich herangezogen wurde. Ist der gesamte zeitliche Verlauf der Verteilungsfunktion bekannt, so dürfte, abgesehen von der Meßungenauigkeit, deren Einfluß man durch geeignete Versuchsbedingungen vermindern kann (2), im allgemeinen immer eine eindeutige Entscheidung möglich sein. Sehr häufig wurde jedoch nur der mittlere Polymerisationsgrad (Zahlen- oder Gewichtsmittel) gemessen (3–12), und im folgenden soll ein Beitrag zur Frage der Eindeutigkeit für diesen Fall gegeben werden.

Die zahlreichen physikalisch möglichen Abbaumechanismen lassen sich ganz allgemein in zwei Gruppen einteilen. Bei den Stufenreaktionen sind die Zerfallsprodukte stabile Moleküle, während die Kettenreaktionen über Radikalzustände verlaufen. Der Abbau auf Grund von chemischen Einflüssen erfolgt z. B. im allgemeinen als Stufenreaktion, während der thermische Abbau ein Beispiel für eine Kettenreaktion darstellt (1).

Einer der einfachsten Abbaumechanismen in der Gruppe der Stufenreaktionen ist der statistische Zerfall mit folgendem Reaktionsmechanismus:

$$n_p \xrightarrow{k} n_q + n_{p-q}.$$

Hierbei wird also jeder Bindung eines Kettenmoleküls, unabhängig von ihrer Lage in der Kette und vom Polymerisationsgrad p, die gleiche Zerfallswahrscheinlichkeit k zugeordnet. Die mathematische Lösung liefert in diesem Fall für den Verlauf des mittleren Polymerisationsgrades P_n[1]) über der Zeit t, unabhängig von der Anfangsverteilung, folgende einfache Funktion (13–22):

$$P_n = \frac{P_o}{P_o - (P_o - 1)\, e^{-kt}}. \qquad [1]$$

Hierbei bezeichnet P_o den mittleren Polymerisationsgrad der Anfangsverteilung. Der Verlauf dieser Kurve ist für $P_o = 100$, 200 und 300 in Abb. 1 dargestellt.

[1]) Es handelt sich hierbei und im folgenden, wenn nicht ausdrücklich anders angegeben, immer um den auf die Teilchenanzahl bezogenen mittleren Polymerisationsgrad.

Im folgenden soll nun speziell die Frage untersucht werden, ob der in [1] gegebene Verlauf des mittleren Polymerisationsgrades P_n zum eindeutigen Nachweis des statistischen Zerfalls dienen kann oder ob es etwa im Rahmen der Stufenreaktionen noch andere Abbaumechanismen gibt, die ebenfalls unabhängig von der Anfangsverteilung auf die gleiche Funktion [1] führen. Hierbei spielt wieder die Meßgenauigkeit eine wichtige Rolle. Dieser Einfluß soll im folgenden jedoch nicht untersucht werden, und es wird deshalb die Annahme gemacht, daß der mittlere Polymerisationsgrad mit beliebiger Genauigkeit bekannt ist.

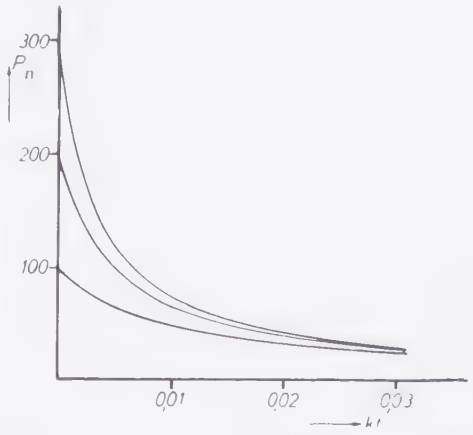


Abb. 1. Verlauf des mittleren Polymerisationsgrades (Zahlenmittel) beim statistischen Zerfall

2. Mathematische Behandlung

Die oben angegebene Beziehung [1] ist die Lösung folgender Differentialgleichung:

$$\frac{dP_n}{dt} = -k\,(P_n^2 - P_n). \qquad [2]$$

Aus dieser lassen sich zwei weitere Differentialgleichungen für die Gesamtzahl der Bindungen und die Gesamtzahl der Teilchen ableiten. Für die folgenden Untersuchungen sind diese jedoch, ebenso wie Gl. [2], weniger geeignet. Es soll deshalb eine zweite Differentialgleichung in Form einer Summe der Teilchenzahlen n_p (über p von 1 bis zum Maximalwert p_m) angegeben werden, die sich aus der Beziehung [2] durch einige elementare Umformungen gewinnen läßt:

$$\sum_{p=1}^{p_m} \frac{dn_p}{dt} = k \sum_{p=2}^{p_m} (p-1)\, n_p. \qquad [3]$$

Diese Differentialgleichung [3] steht im Mittelpunkt der weiteren Untersuchung.

Ihre Existenz ist (wie die von [2]) eine notwendige und hinreichende Bedingung für den zeitlichen Verlauf des mittleren Polymerisationsgrades nach Kurve [1].

Um festzustellen, ob es im Rahmen der Stufenreaktionen noch andere Abbaumechanismen gibt, die ebenfalls bei beliebiger Anfangsverteilung den gleichen Funktionsverlauf [1] liefern, muß vom allgemeinsten Fall der Stufenreaktionen ausgegangen werden. Das ist der Abbaumechanismus

$$n_p \xrightarrow{k_{q;p}} n_q + n_{p-q},$$

bei dem der q-ten Bindung eines Moleküls vom Polymerisationsgrad p die Abbauwahrscheinlichkeit $k_{q;p}$ zugeordnet wird. Das zugehörige System von Differentialgleichungen lautet (17), (23):

$$\frac{dn_p}{dt} = \sum_{i=p+1}^{p_m} (k_{p;i} + k_{i-p;i})\, n_i - n_p \sum_{i=1}^{p-1} k_{i;p}. \quad [4]$$

Der zweite Term auf der rechten Seite der Gl. [4] beschreibt die Abnahme der Teilchenzahl durch den Zerfall und der erste Term die Zunahme durch Bruchstücke, die beim Abbau der Moleküle mit größerem Polymerisationsgrad entstehen. Um hieraus eine der Beziehung [3] ähnliche Formel zu gewinnen, summiert man [4] über p von 1 bis p_m. Hierbei ergibt die Summation über den positiven Term gerade den doppelten Wert der Summe der negativen Beiträge, entsprechend der Tatsache, daß beim Zerbrechen eines Moleküls jeweils zwei neue gebildet werden.

Das Ergebnis lautet:

$$\sum_{p=1}^{p_m} \frac{dn_p}{dt} = -\sum_{p=2}^{p_m} n_p \sum_{i=1}^{p-1} k_{i;p}. \quad [5]$$

Wie der Vergleich zeigt, sind [3] und [5] identisch, falls folgende Beziehung besteht:

$$k\,(p-1) = \sum_{i=1}^{p-1} k_{i;p}. \quad [6]$$

Dies sind $p_m - 1$ Gleichungen für die $p_m(p_m-1)/2$ Konstanten $k_{q;p}$. Ihre Existenz ist eine notwendige und hinreichende Bedingung für einen Kurvenverlauf nach [1]. Für eine eindeutige Festlegung der Konstanten wären $p_m(p_m-1)/2$ Gleichungen erforderlich. Da jedoch nur $p_m - 1$ Gleichungen zur Verfügung stehen, hat dieses Gleichungssystem mathematisch sehr viele Lösungen.

Vom physikalischen Standpunkt aus genügt die Tatsache, daß es nicht nur eine Lösung gibt, und Gl. [6] hat folgende physikalische Bedeutung: Der Abfall des mittleren Polymerisationsgrades wird immer dann nach Gl. [1] erfolgen, wenn die Abbauwahrscheinlichkeit des gesamten Moleküls den gleichen Wert hat wie beim statistischen Zerfall, die Abbauwahrscheinlichkeit der einzelnen Bindung ist dabei jedoch ohne Einfluß.

3. Rechenbeispiel

Als Beispiel eines anderen Abbaumechanismus, der ebenfalls auf die Beziehung [1] führt, werde der extreme Fall gewählt, daß nur Monomere abbrechen können. Das ist der Abbaumechanismus

$$n_p \xrightarrow{k_p} n_1 + n_{p-1},$$

wobei die Abbaukonstante k_p für $p \geq 3$ nach Gl. [6] folgenden Wert hat:

$$k_p = \frac{k(p-1)}{2}. \quad [7]$$

Dies bedeutet, daß bei dem behandelten Beispiel die Abbauwahrscheinlichkeit linear mit dem Polymerisationsgrad wächst. Die Lösung des Differentialgleichungssystems [4] lautet für diesen Spezialfall bei homogener Anfangsverteilung N_m vom Polymerisationsgrad p_m für $p \geq 2$

$$n_p = N_m \sum_{i=0}^{p_m-p} (-1)^{p_m-p+i} \frac{(p_m-1)!}{(p-1)!\, i!\, (p_m-p-i)!}\, e^{-k(p_m-1-i)t}. \quad [8]$$

Für den mittleren Polymerisationsgrad P_n ergibt die Summation der Lösung wieder die Beziehung [1]. Andererseits erhält man für den Verlauf des mittleren Gewichts-Polymerisationsgrades P_w folgende Funktion

$$P_w = \frac{p_m + (p_m-1)\{2e^{-kt} + (p_m-2)e^{-2kt}\}}{p_m}. \quad [9]$$

Beim statistischen Zerfall lautet die entsprechende Lösung (17)

$$P'_w = \frac{p_m(1-e^{-kt})^2 + 2e^{-kt}\{p_m(1-e^{-kt}) + e^{-kp_mt} - 1\}}{p_m(1-e^{-kt})^2}. \quad [10]$$

Beide Kurven sind für $p_m = P_o = 300$ in Abb. 2 dargestellt.

4. Ergebnisse und Folgerungen

Die mathematische Untersuchung zeigt, daß es im Rahmen der Stufenreaktionen zahl-

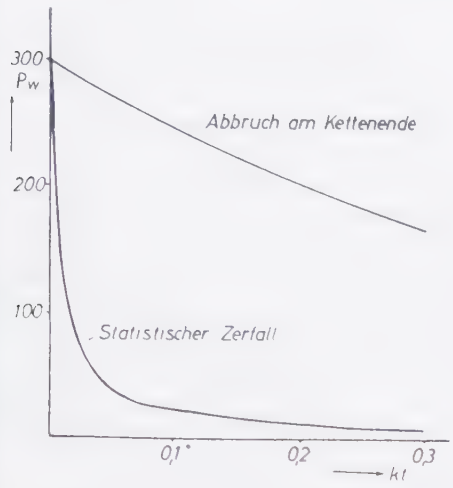


Abb. 2. Verlauf des mittleren Polymerisationsgrades (Gewichtsmittel) bei Abbruch am Kettenende (s. Text) und beim statistischen Zerfall

reiche Abbaumechanismen gibt, die bei beliebiger Anfangsverteilung den gleichen Verlauf für den mittleren Polymerisationsgrad liefern, wie der statistische Zerfall. Dies bedeutet, daß es nicht möglich ist, aus der Messung des mittleren Polymerisationsgrades allein eindeutige Schlüsse über den Abbaumechanismus zu ziehen. Hierzu sind weitere experimentelle Daten erforderlich. Bei dem behandelten Beispiel liefert bereits die zusätzliche Kenntnis vom zeitlichen Verlauf des mittleren Gewichts-Polymerisationsgrades die Entscheidung für den einen oder anderen Fall. Im allgemeinen dürfte der eindeutige Nachweis eines bestimmten Abbaumechanismus jedoch nur möglich sein, falls die gesamte Verteilungsfunktion über der Zeit gemessen wird.

Zusammenfassung

In der Arbeit wird am Beispiel des statistischen Zerfalls gezeigt, daß im Rahmen der Stufenreaktionen die Messung des mittleren Polymerisationsgrades für den eindeutigen Nachweis eines bestimmten Abbaumechanismus nicht ausreicht. Hierzu scheint statt dessen im allgemeinen Fall die Kenntnis des zeitlichen Verlaufs der gesamten Verteilungsfunktion erforderlich zu sein.

Schrifttum

1) Simha, R., Symposium on Polymer Degradation Mechanisms, Nat. Bur. Stand. (24. 9. 1951).
2) Kästner, S. und K. Altenburg, Kolloid-Z. **148**, 150 (1956).
3) Haward, R. N., J. Polymer Sci. **5**, 635 (1950).
4) Henglein, A., Z. Naturforschg. **9b**, 252 (1954).
5) Lindgren, B. O. und M. Goliath, Makromolekulare Chem. **20**, 101 (1956).
6) Melville, H. W. und A. J. R. Murray, Trans. Faraday Soc. **46**, 996 (1950).
7) Prudmomme, R. O., J. Chim. phys. **47**, 795 (1950).
8) Schmid, G., Z. physik. Chem. (A) **186**, 113 (1940).
9) Schmid, G. und O. Rommel, Z. physik. Chem. (A) **185**, 97 (1939).
10) Sharples, A., J. Polymer Sci. **8**, 393 (1954).
11) Szalay, A., Z. physik. Chem. (A) **164**, 234 (1933).
12) Wada, E. und H. Nakane, J. Sci. Res. Inst. (Tokyo) **45**, 1236 (1951).
13) Kuhn, W., Ber. dtsch. chem. Ges. **63**, 1503 (1930).
14) Ekenstam, A. af, Ber. dtsch. chem. Ges. **69**, 553 (1936).
15) Wolfrom, M. L., J. C. Sowden und E. M. Lassettre, J. Amer. Chem. Soc. **61**, 1072 (1939).
16) Montroll, W. und R. Simha, J. chem. Phys. **8**, 721 (1940).
17) Simha, R., J. appl. Phys. **12**, 569 (1941).
18) Sippel, A., Kolloid-Z. **112**, 80 (1949).
19) Casassa, E. F., J. Polymer Sci. **4**, 405 (1949).
20) Jellinek, H. H. G., J. Polymer Sci. **5**, 264 (1950).
21) Simha, R., J. Polymer Sci. **5**, 515 (1950).
22) Sippel, A., J. Polymer Sci. **6**, 309 (1951).
23) Kästner, S. und K. Altenburg, Kolloid-Z. **138**, 155 (1954).

Aus den Instituten für Anorganische und Physikalische Chemie der Technischen Hochschule Graz (Österreich)

Die Zerkleinerungskinetik von praktisch homöodispersem Sand

Von R. Klein

Mit 3 Abbildungen in 6 Einzeldarstellungen und 2 Tabellen

(Eingegangen am 18. Oktober 1956)

In den letzten Jahren hat die Anwendung chemischer und physikalisch-chemischer Denkmethoden auf die Probleme der Hartzerkleinerung zu den ersten Erfolgen in der systematischen Untersuchung der Zermahlungsvorgänge geführt. Von O. Theimer (1, 2, 3, 4) konnte gezeigt werden, daß auch die der chemischen Reaktionskinetik entlehnten Begriffe und Gesetze in bezug auf die Zerkleinerungsvorgänge Analogien und Anwendungsmöglichkeiten zeigen. Die Bedingungen für den chemischen Zerfall eines Gasmoleküles sind die gleichen wie die statistische Wahrscheinlichkeit, daß ein Pulverkorn durch die Mühleneinwirkung zerkleinert wird. Auch bei der Zermahlung muß die

Kugel das Korn in einem „empfindlichen Bezirk" treffen, ebenso ist eine Mindestenergie notwendig, damit ein Pulverteilchen der Zerkleinerung verfällt. Neben dieser Übereinstimmung gibt es auch formale Verschiedenheiten. Schon der gleichungsmäßige Zusammenhang von Bildungs- und Zerfallsgeschwindigkeit ist bei den Zermahlungsvorgängen nicht gegeben. Aber auch die Definition des Reaktionszieles stößt manchmal auf Schwierigkeiten, da die Zerkleinerungsprodukte recht unterschiedliche Korngrößen besitzen und neuerlich eine weitere Zerkleinerung erfahren können. In den Kornklassen, die einen Zuwachs durch Zerkleinerungsprodukte erfahren können, wird das Ergebnis den unübersichtlichen Charakter einer Kettenreaktion haben. Dies stellt eine Erschwernis der theoretischen Behandlung des Mahlungsvorganges und seiner experimentellen Grundlegung dar. Aus diesem Grunde wurden auch in vorliegender Arbeit die Versuche an einem praktisch homöodispersen Mahlgut durchgeführt.

Die eben dargelegte Problematik der Zerkleinerungskinetik wurde in der letzten Zeit an den hiesigen Instituten in einer Reihe von Arbeiten näher untersucht (5 bis 17). So wurde von W. Simm (17) Quarzsand mit einem mittleren Korndurchmesserunterschied von rd. $\pm$ 25 μ in verschieden großer Mahlgutmenge in einer Kugelmühle vermahlen und die Zerkleinerungskinetik bestimmt. Es zeigte sich, daß die Kinetik der Zermahlung von homöodispersem Quarzsand nach einer gebrochenen Reaktionsordnung wiedergegeben werden kann, die eine Funktion der variablen Mahlgutmenge darstellt und zwischen einer $^2/_3$- und $^4/_3$-Ordnung schwankt. Diese Messungen wurden in vorliegender Arbeit durch weitere Versuche ergänzt, wobei auch die anderen Versuchsbedingungen gegeneinander variiert wurden.

Verwendet wurde eine Labor-Kugelmühle mit Getriebe und elektrischem Antrieb mit 50 Umdrehungen pro Minute. Die Mahltrommel ist aus Hartporzellan von 1000 cm³ Inhalt. Als Mahlkörper dienten Stahlkugeln mit 15, 13, 9 und 7 mm Durchmesser. Zur Siebanalyse wurde eine Prüfsiebmaschine „Lavib St 52" mit den dazugehörigen Prüfsieben verwendet. Die Siebe sind von O. Staufenberger (18) mikroskopisch nachgeeicht worden, darum entsprechen die Maschenweitenangaben nicht den üblichen Zahlen der DIN-Norm.

Die Untersuchungen von L. Ackermann (19) über das Sieben von Pulvern haben gezeigt, daß nur unter Einhaltung konstanter Arbeitsbedingungen und genügend häufiger Wiederholung der Siebung reproduzierbare Werte erhalten werden. Von H. Faerber (20) wurden die Bedingungen nach Ackermann für den zur Verwendung gelangten Siebsatz ausgearbeitet. Es ergeben sich demnach folgende Siebzeiten für die einzelnen Siebgrößen:

Siebzeit in Minuten	Siebgröße in μ:
5, 2, 2,	358, 322
5, 2, 2, 2, 2,	274, 220
10, 4, 4, 4, 4,	184, 132.

Diese Siebzeiten gelten für 10 g Aufgabegut.

Das Mahlgut wurde aus holländischem Seesand durch Siebung hergestellt. Der native Sand wurde in folgende Siebfraktionen unterteilt:

358 bis 392 μ; 322 bis 358 μ; 274 bis 322 μ;
220 bis 274 μ; 184 bis 220 μ; 132 bis 184 μ.

Das Mahlgut wurde in einem Arbeitsgang hergestellt und jede Fraktion für sich in einer Mahltrommel ohne Mahlkörper homogenisiert. Von jeder Kornklasse wurde eine Probe nach dem üblichen Probenahmeverfahren entnommen, photographiert und das Negativ durch Auszählen der Teilchen ausgewertet. Die maximale Unterkornmenge betrug bei der Fraktion 184 bis 220 μ 0,9%. 40% des gesiebten Sandes wurden in dieser Kornklasse festgestellt. Die Ausgangsfraktionen wurden in einem Trockenschrank bei 106° C gelagert.

Der Zerkleinerungsvorgang wurde nach 5, 10, 15, 20, 20, 20, 30, 30 und 30 Minuten Mühlenlaufzeit unterbrochen und der noch vorhandene Anteils des Ausgangsproduktes durch eine Siebanalyse ermittelt. Die Güte der Siebung wurde durch eine photographische Aufnahme des Siebrückstandes laufend kontrolliert. Die Versuche wurden nach 180 Minuten gesamter Mühlenlaufzeit abgebrochen, bzw. schneller, wenn das Mahlgut auf 95% zerkleinert war.

Die Wiedergabe der Meßergebnisse erfolgt graphisch, und zwar wurden die Häufigkeitsprozente gegen die Mühlenlaufzeit in Minuten aufgetragen. Unter Häufigkeit versteht man dabei diejenige Menge des Ausgangsproduktes, die zur Zeit t noch vorhanden ist.

Der Zerkleinerungsvorgang von Quarzsand ist abhängig von folgenden sieben Versuchsbedingungen: 1. Mühlenbauart und Umdrehungszahl; 2. Mahltrommelvolumen; 3. geometrische Form des Mahlkörpers; 4. Menge des Mahlkörpers; 5. Korngröße des Mahlgutes; 6. Kugeldurchmesser; 7. Menge des Mahlgutes.

Die Größen 1 bis 3 blieben bei allen Versuchen konstant.

Schon W. Simm (17) hat in seiner Arbeit Quarzsand-Siebfraktionen als Mahlgut verwendet und eine Fraktion als einen Stoff mit so geringen Korngrößenunterschieden definiert, daß bei dessen Zerkleinerung sämtliche Mahlprodukte aus der Größenordnung des Ausgangsgutes ausscheiden.

Die Vermahlungsversuche wurden unter folgenden Versuchsbedingungen durchgeführt:

Tabelle 1

Versuch	Mahlkörper		Mahlgut	
	Durchmesser	Zahl	Fraktion in μ	Menge
1	13 mm	120	358 bis 392	160 g
2	13 mm	120	322 bis 358	160 g
3	13 mm	120	274 bis 322	160 g
4	13 mm	120	220 bis 274	160 g
5	13 mm	120	184 bis 220	160 g
6	13 mm	120	132 bis 184	160 g
7	13 mm	120	274 bis 322	320 g
8	13 mm	120	274 bis 322	160 g
9	13 mm	120	274 bis 322	80 g
10	13 mm	120	274 bis 322	40 g
11	13 mm	120	274 bis 322	20 g
12	13 mm	180	184 bis 220	160 g
13	13 mm	120	184 bis 220	160 g

Tabelle 1 (Fortsetzung

14	13 mm	90	184 bis 220	160 g
15	13 mm	60	184 bis 220	160 g
16	15 mm	79	184 bis 220	160 g
17	13 mm	120	184 bis 220	160 g
18	9 mm	362	184 bis 220	160 g
19	7 mm	719	184 bis 220	160 g

Die Abb. 1 zeigt die Versuchsergebnisse in den Häufigkeits-Zeit-Diagrammen. Die einzelnen Kurven sind mit der Nummer des Zerkleinerungsversuches bezeichnet.

In den Versuchen 1 bis 6 wurden unter identischen Versuchsbedingungen die einzelnen Siebfraktionen vermahlen. Man erkennt, daß mit abnehmender mittlerer Korngröße der Zerkleinerungsvorgang langsamer wird. Das sonst einheitliche Versuchsgeschehen wird durch eine stärkere Mühleneinwirkung zu Beginn des Zerkleinerungsvorganges eingeleitet, eine Erscheinung, die mit abnehmender mittlerer Korngröße schwächer wird und im Bereich von 150 μ verschwindet. Dieser Vorgang deutet darauf hin, daß zu Anfang des Versuches andere Verhältnisse in der Mühle herrschen als im weiteren Zerkleinerungsablauf. Diese Tatsache wird bereits lange praktisch verwertet bei Zerkleinerungsvorgängen, die unter dem dauernden Abtransport des Zerkleinerungsproduktes durchgeführt werden. Der erste Kurventeil ist ja mit einem derartigen Mahlvorgang vergleichbar, während im weiteren Verlauf der Einfluß

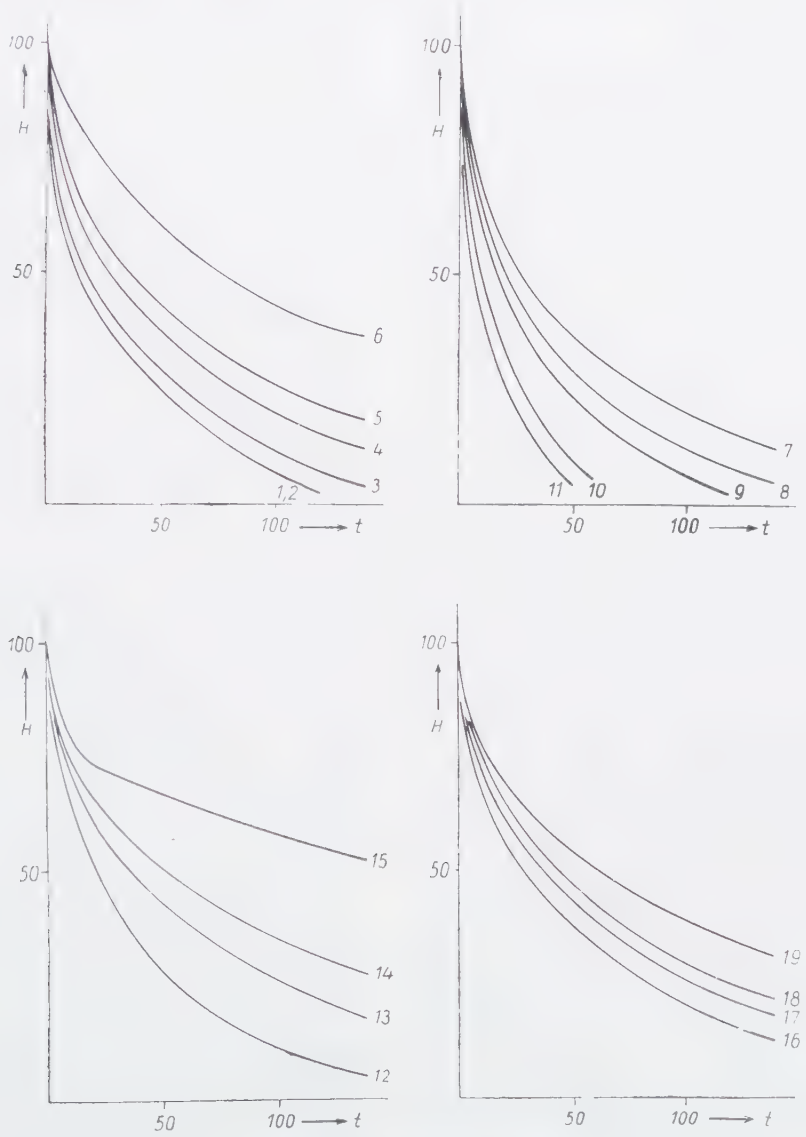


Abb. 1. Häufigkeitskurven

des Zerkleinerungsproduktes verstärkt in Erscheinung tritt.

H. Sales (21) und W. Simm (22) haben dieses erste Teilstück der Häufigkeitskurve als „Bruchfunktion" definiert und sind der Ansicht, daß es sich hier um eine bevorzugte Zerkleinerung der Sekundärstruktur handelt, die mit wesentlich schwächeren Bindungskräften ausgestattet ist. Für diese Annahme spricht das hier gefundene Verhalten, daß mit kleiner werdender mittlerer Korngröße des Mahlgutes auch der Wert der Bruchfunktion gegen Null geht. Andererseits kann die in der Praxis geübte Methode des dauernden Abtrennens des Feinanteiles nicht nur auf bindungsmäßige Unterschiede zurückgeführt werden, sondern es muß auch ein gewisser Einfluß der hemmenden Wirkung des Feinanteiles zugebilligt werden. Anzunehmen ist, daß beide Einflüsse zusammen den Erstabfall bewirken und fallweise die eine oder andere Ursache in den Vordergrund tritt.

Durch Rückverlängerung des Kurvenverlaufes – ohne Erstabfall – gegen die Ordinatenachse erhält man einen Häufigkeitswert, der dem eigentlichen Zerkleinerungsgeschehen als Anfangswert entspricht. Die Differenz dieses Wertes auf 100% wird als Bruchfunktion bezeichnet und als Größe definiert, die demjenigen Anteil des Mahlgutes entspricht, der zu Beginn der Zermahlung über die Menge hinaus zerkleinert wurde, die dem eigentlichen Zerkleinerungsvorgang entsprechen würde.

Der einheitliche Verlauf der Kurvenschar läßt für alle Siebfraktionen auf den gleichen Zerkleinerungsmechanismus schließen. Die beiden größten Kornklassen haben nach 120 Minuten Mühlenlaufzeit einen Siebrückstand von 2%, während in der kleinsten Kornklasse zur selben Zeit noch 39% festgestellt wurden. Die schnellere Zerkleinerung der gröberen Fraktionen geht jedoch hauptsächlich auf Kosten der Bruchfunktion.

In den Versuchen 7 bis 11 wurde unter sonst gleichen Versuchsbedingungen die Mahlgutmenge variiert. Die Kurven zeigen für alle Einwaagen denselben Wert der Bruchfunktion und ein gleichmäßiges Schnellerwerden des Zerkleinerungsvorganges mit abnehmender Mahlgutmenge. Bei 160 g Mahlgut sind nach 50 Minuten Mühlenlaufzeit noch 36% Siebrückstand, bei 40 g nur mehr 9% und bei 20 g nur noch 4%. Bei der sichtlichen Beschleunigung der Zerkleinerungsarbeit nimmt jedoch die Mühlenleistung ab, da man bei 160 g Ausgangsmenge in 50 Minuten 102 g Zerkleinerungsprodukt erhält und bei 20 g achtmal je 20 Minuten Zerkleinerungsarbeit leisten muß, um dieselbe Menge zu erhalten.

Das stufenweise Herabsetzen der Kugelzahl in den Versuchen 12 bis 15 führt zu der gegenteiligen Erscheinung. Wenn man die Mahlkörpermenge von 180 Kugeln auf 120 und weiter auf 90 Stück herabsetzt, kommt es verständlicherweise zu einer wesentlichen Verlangsamung der Zerkleinerungsgeschwindigkeit. Besonders deutlich zeigt dies der Versuch 15 mit 60 Kugeln. Nach dem Abklingen der Bruchfunktion ist ein gleichmäßiger Abfall feststellbar, der in seiner Auswirkung wesentlich hinter den anderen Versuchen zurückbleibt. Man erkennt, daß der Zerkleinerungsvorgang von der Mahlkörpermenge stark beeinflußt wird und bei Versuch 15 die Kugelzahl nicht mehr ausreichend war.

In den Versuchen 16 bis 19 wurde der Kugeldurchmesser bei konstantem Mahlkörpergewicht variiert. Im Häufigkeits-Zeit-Diagramm zeigt sich ein einheitlicher Aufbau der Kurvenschar. Man erreicht mit 15-mm-Kugeln nach 150 Minuten Mühlenlaufzeit 90% Zerkleinerungsprodukte, bei 7-mm-Kugeln sind es nur mehr 71%. Die Auswirkungen bei der Verkleinerung des Kugeldurchmessers sind nicht so groß wie die bei der Herabsetzung der Mahlkörpermenge.

Die Bestimmung der Reaktionsordnung der Zerkleinerungskinetik gelingt am übersichtlichsten graphisch. Es bieten sich zwei Möglichkeiten. Betrachtet man das gesamte Zerkleinerungsgeschehen, also Bruchfunktion und Zerkleinerungsvorgang in Summation, so erhält man gebrochene Reaktionsordnungen zwischen $^2/_3$ und $^4/_3$, dies ist in verschiedenen Arbeiten (17), (21), (22) ausführlich erläutert worden. Auch vorliegende Versuche lassen sich auf diese Weise als Reaktionen der $^2/_3$-Ordnung beschreiben.

Trennt man die beiden nacheinander ablaufenden Teilvorgänge, so gelingt in allen Fällen die Darstellung des Zerkleinerungsvorganges ohne die Bruchfunktion als Reaktion zweiter Ordnung.

Auch für die Bruchfunktion läßt sich durch einen Modellversuch nachweisen, daß der Zerkleinerungsvorgang unter Ausscheidung des Feinanteiles als Reaktion zweiter Ordnung, allerdings mit einer wesentlich größeren Geschwindigkeitskonstanten, dargestellt werden kann.

Die Zermahlung von homöodispersem Sand verläuft also in zwei aufeinanderfolgenden Teilvorgängen, von denen die Bruchfunktion

schon nach den ersten Minuten Mühlenlaufzeit praktisch beendet ist. Beim Ausscheiden des Feinanteiles läuft der Zerkleinerungsvorgang mit derselben Anfangsgeschwindigkeit weiter. Diese Art der Zerkleinerung ist ebenfalls als stetige Funktion der Mühlenlaufzeit und als Reaktion zweiter Ordnung darstellbar. Wird das Zerkleinerungsprodukt in der Mühle belassen, so setzt bald der zweite Teilvorgang ein, der das ganze folgende Zerkleinerungsgeschehen beherrscht. Allein für sich betrachtet kann man den Vorgang ebenfalls als stetige Funktion der Mühlenlaufzeit und als Reaktion zweiter Ordnung beschreiben.

liche Zerkleinerungsvorgang läuft mit derselben Geschwindigkeitskonstanten ab. Der Ziffernwert der Bruchfunktion ist eine Funktion des mittleren Korndurchmessers, der elementare Bruchvorgang unterliegt bei den Korngrößen zwischen 100 und 400 μ derselben Gesetzmäßigkeit und verläuft mit derselben Geschwindigkeit.

Die Wiedergabe der Versuche 7 bis 11 im $1/H$-t-Diagramm ergibt ein Strahlenbüschel. Alle Versuche lassen sich als Reaktion zweiter Ordnung beschreiben, haben aber verschieden große Werte für die Geschwindigkeitskonstanten. Variiert wurde die Mahlgut-

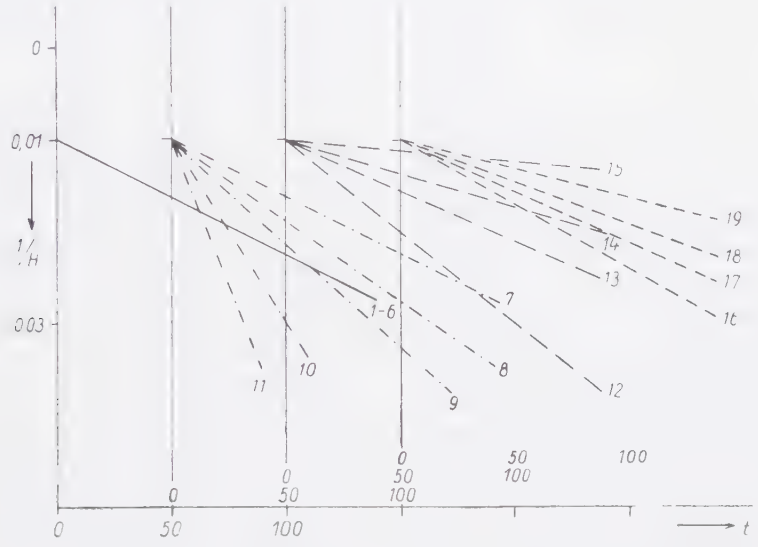


Abb. 2. Die Zermahlung im Diagramm einer Reaktion zweiter Ordnung

Die Darstellung des eigentlichen Zerkleinerungsvorganges ohne die Bruchfunktion zeigt die Abb. 2. Entsprechend einer Reaktion zweiter Ordnung lassen sich die Messungen in einem $1/H$-t-Diagramm als Gerade wiedergeben. Da es sich bei der Bruchfunktion nur um kleine Bruchstücke des Gesamtvorganges handelt, können diese nicht graphisch ausgewertet werden. Um dies zu ermöglichen, müßten die Siebzeiten zu Beginn des Zerkleinerungsvorganges enger aneinander gelegt werden.

Die Zerkleinerung verschiedener Kornklassen bei sonst gleichen Versuchsbedingungen (Versuche 1 bis 6) ergibt im $1/H$-t-Diagramm für alle Kornklassen ein und dieselbe Gerade, also auch denselben Wert für die Geschwindigkeitskonstante. Die Kurven im Häufigkeits-Zeit-Diagramm liegen nur wegen der unterschiedlichen Größe der Bruchfunktion untereinander. Der eigentmenge, und man erhält für die größte Menge die kleinste Konstante und umgekehrt.

Auch bei den Versuchen 12 bis 15, die unter stufenweiser Änderung der Mahlkörpermenge durchgeführt wurden, gelingt die Wiedergabe der Messungen als Gerade im $1/H$-t-Diagramm. Wiederum erhält man ein Strahlenbüschel, in dem der Versuch mit der kleinsten Kugelzahl die kleinste Geschwindigkeitskonstante hat.

Bei Variation des Kugeldurchmessers (Versuche 16 bis 19) bei gleichbleibender Mahlkörpermenge erkennt man im $1/H$-t-Diagramm, daß die Verwendung großer Kugeln zu größeren Werten der Geschwindigkeitskonstanten führt.

Für alle Versuche wurden die Geschwindigkeitskonstanten mit Hilfe der Halbwertszeit berechnet und in untenstehender Tabelle zusammengefaßt:

Tabelle 2

Versuch	$k \cdot 10^4$	Variable Versuchsgröße
1	1,25	Kornklasse: 358 bis 392 μ
2	1,25	„ 322 bis 358 μ
3	1,25	„ 274 bis 322 μ
4	1,25	„ 220 bis 274 μ
5	1,25	„ 184 bis 220 μ
6	1,25	„ 132 bis 184 μ
7	1,25	Mahlgutmenge: 320 g
8	1,25	„ 160 g
9	2,25	„ 80 g
10	3,95	„ 40 g
11	5,00	„ 20 g
12	1,94	Kugelzahl: 180
13	1,25	„ 120
14	0,75	„ 90
15	0,26	„ 60
16	1,37	Kugeldurchm.: 15 mm
17	1,25	„ 13 mm
18	0,89	„ 9 mm
19	0,06	„ 7 mm

Die Variation der Versuchsbedingungen untereinander ist mit den hier mitgeteilten Versuchen natürlich unvollkommen. Diese Messungen sind als besonders kennzeichnend einem größeren Versuchsmaterial entnommen worden. Es hat sich im Verlauf der Untersuchungen als günstig erwiesen, einen Versuch als Standardwert zu bezeichnen, dadurch ist das Vergleichen leichter. Dieses Vorgehen ist vor allem auch darum notwendig, weil oft nur geringfügige Änderungen beträchtliche Auswirkungen auf den Zerkleinerungsablauf haben. Der Standardversuch hat folgende Ansätze: 160 g Mahlgut, 120 Kugeln mit 13 mm Durchmesser, 1 Liter Mahltrommel, 50 Umdrehungen pro Minute.

In der Abb. 3 wurden die Geschwindigkeitskonstanten als Ordinaten gegen die variierte Größe als Abszisse aufgetragen. Der Maßstab der Abszissenachse wurde so gewählt, daß die Bedingung des Standardversuches als 1 angenommen wurde.

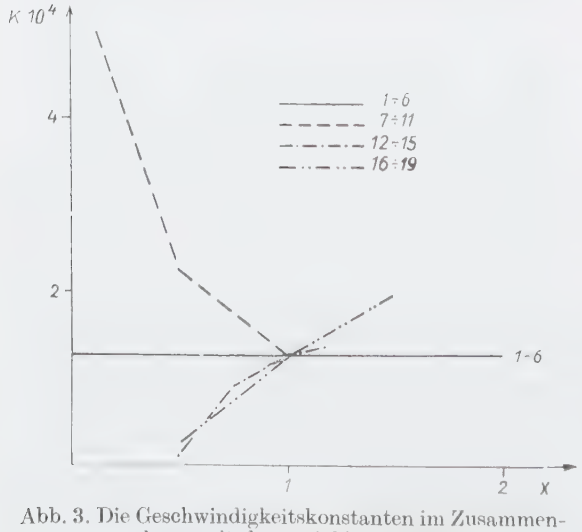


Abb. 3. Die Geschwindigkeitskonstanten im Zusammenhang mit der variablen Größe

Aus diesem Diagramm erkennt man, daß die Geschwindigkeitskonstante als Funktion des Mühlenfüllungsgrades aufgefaßt werden kann. Besondere Bedeutung ist dem Verhältnis von Mahlgutmenge zu Mahlkörpermenge beizumessen, da sich diese Größen zueinander entgegengesetzt verhalten. Eine Verringerung der Mahlgutmenge und eine Vermehrung der Mahlkörpermenge haben dieselbe Auswirkung und wirken vergrößernd auf den Wert der Geschwindigkeitskonstanten. Außerdem ist darauf zu achten, daß die Mühle nicht unter einem extremen Füllungsgrad arbeitet, da dann der Wirkungsgrad stark abnimmt.

Die Größe der Geschwindigkeitskonstanten stellt kein Maß für den Wirkungsgrad der Kugelmühle dar. Bei Verringerung der Mahlgutmenge sinkt der Wirkungsgrad auf Durchsatz pro Zeiteinheit gerechnet und steigt der Wert der Konstanten. Bei Verkleinerung der Mahlkörpermenge sinken Wirkungsgrad und der Wert der Geschwindigkeitskonstanten.

Wenn in früheren Arbeiten die Kinetik der Quarzsandzerkleinerung in der Kugelmühle in Form von gebrochenen Reaktionsordnungen wiedergegeben wurde, so sind seinerzeit die zwei Teilvorgänge der Zermahlung eines homöodispersen Stoffes in Summation erkannt und beschrieben worden. Durch eine weitgehende Variation der Versuchsbedingungen konnten die Teilvorgänge isoliert und jeder für sich als Reaktion zweiter Ordnung beschrieben werden. Außerdem wurde an Hand der Versuche gezeigt, daß Sand einheitlicher Korngröße in der Kugelmühle immer nach einer stetigen Funktion, die sich als Reaktion zweiter Ordnung behandeln läßt, zerkleinert wird.

Zusammenfassung

Bei Zerkleinerungsversuchen mit homöodispersen Fraktionen eines holländischen Seesandes wurde festgestellt, daß die Zerkleinerungskinetik für den gesamten Zermahlungsvorgang, je nach dem Mühlenfüllungsgrad, als Reaktion einer $^2/_3$- bis $^4/_3$-Ordnung wiedergegeben werden kann. Dieser Zermahlungsvorgang läßt sich in zwei Teilvorgänge untergliedern, die nacheinander ablaufen und die sich beide für sich als Reaktionen zweiter Ordnung, mit unterschiedlichen Geschwindigkeitskonstanten, beschreiben lassen.

Schrifttum

1) Theimer, O., Kolloid-Z. **128**, 1 (1952).
2) Theimer, O., Kolloid-Z. **128**, 68 (1952).
3) Theimer, O., Kolloid-Z. **132**, 134 (1953).
4) Theimer, O., Kolloid-Z. **133**, 44 (1953).
5) Hüttig, G. F., Proc. Intern. Symp. React. Solids (Gothenburg 1952).

6) Hüttig, G. F., Mh. Chem. **84**, 272 (1953).
7) Hüttig, G. F. u. H. Sales, Radex-Rundschau **1953**, 489.
8) Hüttig, G. F., W. Ebersold, H. Sales, Z. Elektrochem. **57**, 534 (1953).
9) Hüttig, G. F., Chem.-Ing. Techn. **25**, 748 (1953).
10) Hüttig, G. F., Zement-Kalk-Gips **7**, 151 (1954).
11) Hüttig, G. F., F. Moser, Planseeberichte **2**, 15 (1954).
12) Hüttig, G. F., H. Sales, O. Staufenberger, Mh. Chem. **85**, 588 (1954).
13) Hüttig, G. F., Schriftenreihe d. Bdsverb. Dtsch. Kalkind. **1**, 103 (1954).
14) Sales, H., G. F. Hüttig, Staub **1954**, 363.
15) Hüttig, G. F., Dechema-Monographien **21**, 96 (1952).
16) Hüttig, G. F., W. Simm, G. Glawitsch, Mh. Chem. **85**, 1124 (1954).
17) Hüttig, G. F., Radex Rundschau **1956**, 160.
18) Staufenberger, O., Diplomarbeit TH. (Graz 1954).
19) Ackermann, L., Min. Mag. **1951**, Jan. 9.
20) H. Faerbar, Diplomarbeit TH. (Graz 1954).
21) Sales, H., Dissertation TH. (Graz 1955).
22) Simm, W., Dissertation TH. (Graz 1955).

Aus der Jugoslawischen Akademie der Wissenschaften und dem Institut für Leichtmetalle, Zagreb (Jugoslawien)

Über einige Eigenschaften der Kieselsäure in Bentoniten

Von V. Stubičan, S. Težak und M. Wrischer)*

Mit 9 Abbildungen in 15 Einzeldarstellungen

(Eingegangen am 19. Juni 1956)

Problemstellung

Es ist schon lange bekannt, daß die aktive Komponente in Bentoniten das Mineral Montmorillonit ist, dem das Bentonit seine wertvollen Eigenschaften verdankt. Die heute schon umfangreiche Literatur über die Eigenschaften des Montmorillonits umfaßt die Strukturforschungen, kolloid-chemische Eigenschaften, Morphologie der Partikeln usw. Meistens sind diese Forschungen an relativ reinem Material durchgeführt, man kann aber sehr schwer mit Sicherheit behaupten, daß ein mineralogisch und chemisch reines Mineral durch chemische und physikalische Reinigung des Rohmaterials zu erhalten ist, weil die meisten Untersuchungsmethoden (Röntgenographische Analyse, Differential-Thermo-Analyse usw.) kleinere Mengen fremder Stoffe nicht registrieren können.

Es ist besonders schwer, amorphe Substanzen zu beweisen, welche man oft mit physikalischen Methoden, z. B. durch Sedimentation oder Zentrifugieren, nicht vom Montmorillonit separieren kann. Obwohl manche Autoren behaupten, daß in einigen Bentoniten größere Mengen amorpher Kieselsäure bzw. Al-Hydroxyde und gemischter Al-Si-Gele vorkommen, konnte man ihre Anwesenheit nicht einwandfrei bestätigen. So haben z. B. J. W. Earley, B. B. Osthaus und L. H. Milne (1) festgestellt, daß in einigen Bentoniten, die keine kristallisierten Verunreinigungen haben, nach dem Extrahieren mit sehr verdünnter Natronlauge ein gewisser Prozentteil des Siliziums bzw. Aluminiums aufgelöst wird. Es ist dabei schwer zu sagen, ob in diesen Bentoniten amorphe Gele vorkommen oder ob die Struktur des Montmorillonits angegriffen wurde. U. Hofmann, K. Endell und D. Wilm (2) kommen, nach den Forschungen an Bentoniten, zu dem Beschluß, daß mit einigen Montmorilloniten neben dem Tief- und Hoch-Cristobalit auch Opal vorkommt, das heißt also eine unorganisierte Kieselsäure. Sie basieren ihren Befund auf den röntgenographischen Untersuchungen von I. Levin und J. Ott (3), die gefunden haben, daß viele Opale Interferenzen des Tief- und Hoch-Cristobalits zeigen. Zu einem ähnlichen Schluß kommt auch J. W. Gruner (4), der eine Reihe amerikanischer Bentonite studiert hat. Nach diesem Autor kommt die freie Kieselsäure in Bentoniten als Quarz und Hoch- und Tief-Cristobalit vor. Ihre Mengenverhältnisse hängen wahrscheinlich voneinander ab, d. h., die Menge des Quarz wächst, wenn die des Cristobalits fällt. Was das geologische Alter der Bentonitstätte betrifft, kommt aus Opal entstandener Cristobalit oft intim vermengt mit den Montmorilloniten hauptsächlich in jüngeren Formationen vor, indessen Bentonite, die man in älteren Formationen findet, meistens Quarz enthalten.

In der Studie der Minerale der Montmorillonitgruppe weisen C. S. Ross und S. B. Hendricks (5), unter anderen, auch auf die Anwesenheit der amorphen Kieselsäure in Bentoniten hin. Nach mikroskopischen Untersuchungen und Löslichkeitsbestimmungen schließen sie, daß die Kieselsäure als Opal vorkommt, und es besteht die Möglichkeit, daß die Kieselsäure ebenfalls zwischen den Blättern der Montmorillonitkristalle adsorbiert ist. Spätere Röntgenaufnahmen derselben Bentonite zeigten deutliche Cristobalitlinien (6). Bei einigen japanischen Bentoniten, die T. Sudo (7) studierte, stellte er die Anwesenheit durchsichtiger, optisch isotroper Opalteilchen fest, indessen Röntgenaufnahmen die Anwesenheit des Cristobalits zeigen.

Im allgemeinen schenkt man bei kolloidchemischen Forschungen der Bentonite dem Montmorillonit große Aufmerksamkeit, als der einzigen aktiven Komponente, während man alle anderen kristallisierten und amorphen Substanzen als inert betrachtet, ohne Rücksicht auf ihre Dispersität, Oberfläche und die Art der Ladung. Vom kolloidchemischen Standpunkt aus betrachtet besteht die Möglichkeit eines aktiven Einflusses solcher Substanzen bei Adsorptionsprozessen sowie auch beim Formieren thixotroper Gele.

Der Zweck unserer Untersuchungen, über die wir hier berichten, war festzustellen, in welcher Form die freie Kieselsäure in Bentoniten vorkommt und welche Löslichkeit in Natronlauge die verschiedenen Formen in bezug auf Montmorillonit zeigen. Weiterhin war es interessant, den wahren Dispersitäts-

*) Elektronenmikroskopische Abteilung des Instituts „Rugjer Bošković".

grad der freien Kieselsäure in Bentoniten zu konstatieren. Die Frage, ob die Kieselsäure in Zwischenschichten der Montmorillonitkristalle vorkommt, wollten wir ebenfalls klären.

Experimenteller Teil

Für unsere Untersuchungen haben wir eine Reihe von Bentoniten gewählt, die die freie Kieselsäure als Quarz enthalten, sowie auch Bentonite, bei denen Cristobalit und Quarz neben Montmorillonit vorkommen.

daß Kieselsäure auf der Oberfläche der Montmorillonitkristalle adsorbiert ist, und zwar bei diesen Bentoniten, die größere Mengen amorpher oder schlecht kristallisierter Kieselsäure enthalten, nachzuprüfen, haben wir das Verhalten dieser Montmorillonite unter verschiedenen Bedingungen untersucht.

Die Aufnahmen der (001)-Interferenzen erfolgten in einer Flachkammer beim 3stündigen Exponieren und einer Entfernung von etwa 10 cm zwischen Film und Präparat. Die Proben sind im rohen Zustand, in Na-Form, getrocknet 2 Monate über Phosphorpentoxyd und verschieden lang auf 330° C erhitzt, studiert worden.

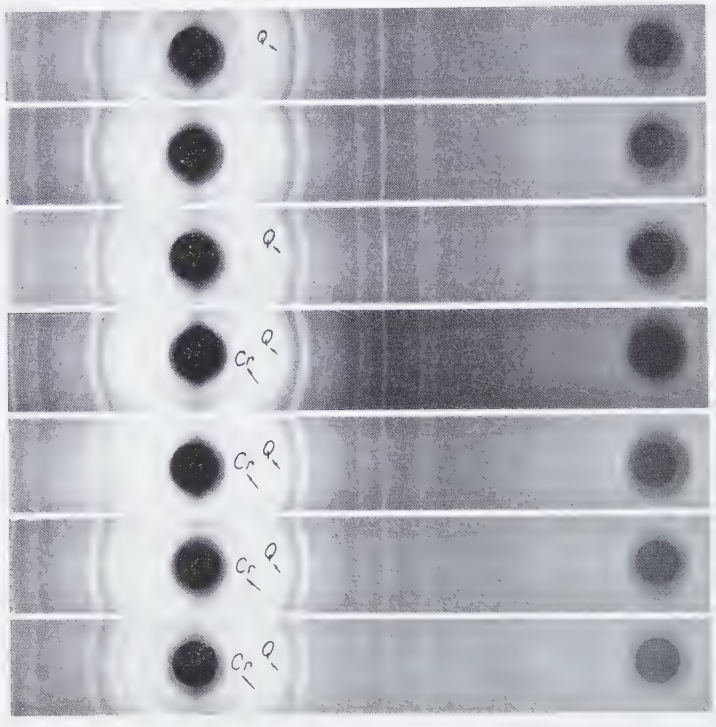


Abb. 1. Röntgenaufnahmen (CoK_α Strahlung, Kammer $d = 57{,}3$ mm) untersuchter Bentonite aus: 1. Ginovci (N. R. Makedonija). 2. Studene Bare (N. R. Makedonija). 3. Vrdnik (Vojvodina). 4. Petrovac na moru (N. R. Crna Gora). 5. Šmartna ob Paki (N. R. Slovenija). 6. Klanjec (N. R. Hrvatska). 7. Šišaja Potok (N. R. Makedonija)

Abb. 1 zeigt die Röntgenaufnahmen dieser Bentonite, wo die intensivsten Linien von Cristobalit und Quarz angezeichnet sind. Bei allen Proben, die Cristobalit enthalten, fällt die Intensität der Cristobalitlinien steil ab, was auf eine beträchtliche Unordnung in dem Kristallgitter schließen läßt. Beim präzisen Vermessen der Röntgenaufnahmen (Kammer $d = 114{,}7$ mm) konnte man feststellen, daß Cristobalit als Tief-Cristobalit vorliegt, und besondere Aufnahmen der Glyzerinpräparate (8) zeigten, daß diese Bentonite keine Beimischungen anderer Tonmineralien enthalten.

Um die Voraussetzung von C. S. Ross und S. B. Hendricks (5) von der Möglichkeit,

Beim Bestimmen der Austauschkapazität wurde festgestellt, daß die studierten Montmorillonite im Rohzustand hauptsächlich Kalzium-, Magnesium- und in kleinerem Maße Natrium- als Austauschionen enthalten. In den auf der Luft getrockneten Proben wurden Basalabstände von 14,8–15,1 Å gefunden, im Einklang mit den Resultaten von I. Barshad (8), der beim Betrachten des Einflusses gewisser Ionen auf die Expansion des Vermikulits und Montmorillonits gefunden hat, daß die an der Luft getrockneten Ca- und Mg-Montmorillonite zwei Schichten von Wassermolekeln zwischen den Schichtpaketen enthalten. Die lufttrockenen Na-Montmorillonite zeigten sehr intensive 001-Interferenz bei 12,2–12,4 Å, während bei den Präparaten, die über P_2O_5 getrocknet waren bzw. getrocknet auf 110° C oder erhitzt bei 330° C, beträchtliche Unterschiede vorkommen. Bei einigen Bentoniten, die Cristobalit enthalten, ist die 001-Interferenz kaum bemerkbar infolge starker diffuser Schwärzung bei kleinen

Beugungswinkeln, während sie bei anderen durch starke diffuse Schwärzung ganz überdeckt ist.

Abb. 2 zeigt Röntgenaufnahmen der 001-Interferenzen: a) eines Montmorillonits, der weniger als 5% Quarz enthält; c) d) eines Montmorillonits, der größere Mengen Cristobalit enthält. Die Röntgenaufnahmen der 001-Interferenzen der Montmorillonite, erhitzt 1 Stunde auf 330° C, haben wir mit einem nichtregistrierenden Zeiß-Photometer photometriert. Es ist ersichtlich aus

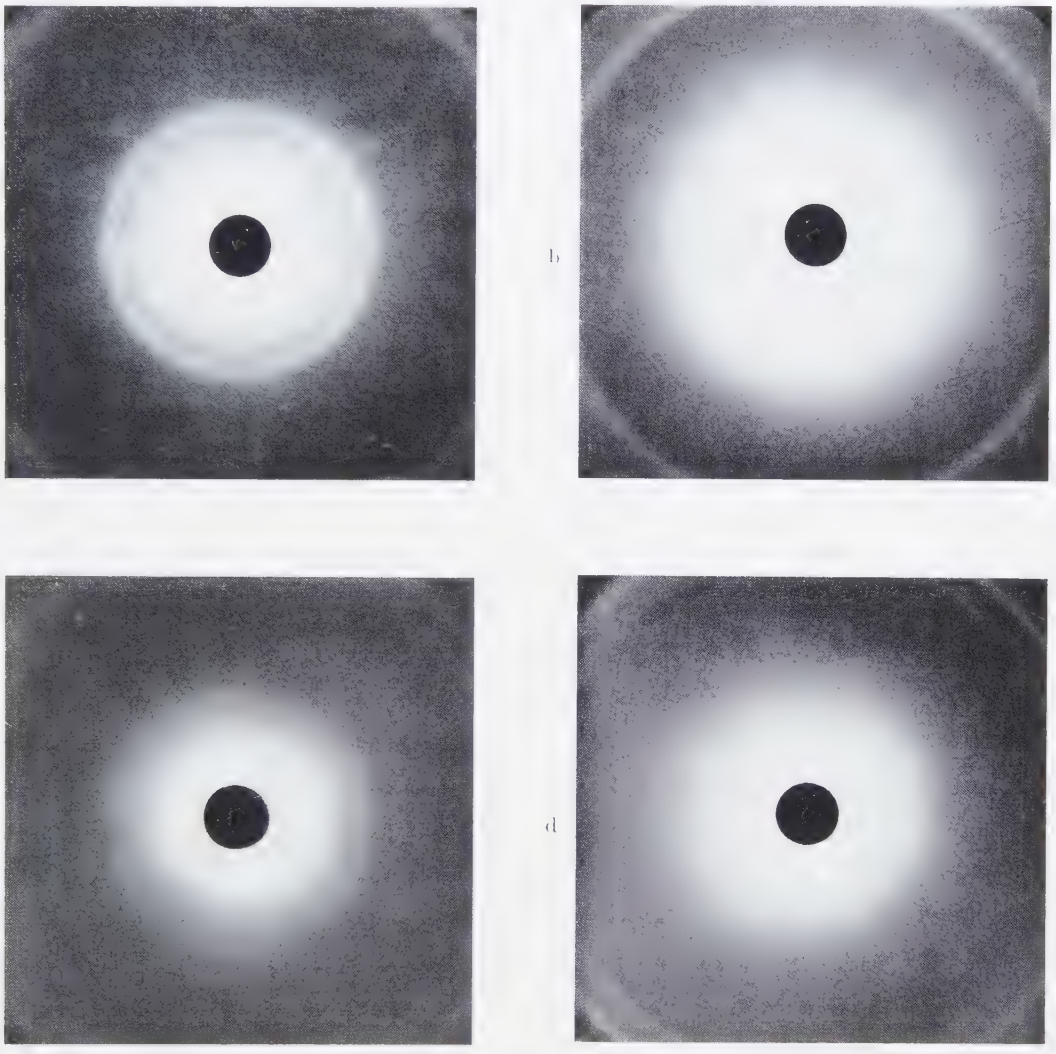


Abb. 2. Röntgenaufnahmen (CoK$_\alpha$-Strahlung) der 001-Interferenzen der Montmorillonite aus: a) Studene Bare erhitzt 1 Stunde auf 330° C. b) Studene Bare mit Kieselsäure-Gel erhitzt 1 Stunde auf 330° C. c) Petrovac na moru mit Glyzerin trätiert. d) Petrovac na moru (Na-Präparat) erhitzt 1 Stunde auf 330° C

Abb. 3, daß die Proben, die nicht Cristobalit enthalten, deutliche 001-Interferenzen mit einem Schwärzungsmaximum bei 9,6–9,8 Å haben, während bei den Montmorilloniten mit größerem Cristobalitgehalt der Untergrund bei Beugungswinkeln kleiner als $2\Theta = 12°$ so dicht ist, daß einige Maxima überdeckt und die anderen mehr oder weniger geschwächt sind.

Es ist bekannt, daß die Röntgenogramme der Proben, die die nichtkristallisierten Substanzen enthalten, einen dichten Untergrund haben, und daß bei kleinen Beugungswinkeln der Effekt der Teilchengröße besonders zum Ausdruck kommt, während die Unordnung des Kristallgitters weniger hervortritt. Warren (9) studierte röntgenographisch Kieselsäure-Gel und Kieselsäure-Glas und konstatierte, daß beide ein breites diffuses Band mit einem Schwärzungsmaximum bei demselben Diffraktionswinkel zeigen, bei dem die stärkste Interferenz des Cristobalits vorkommt. Zum Unterschied vom Kieselsäure-Glas zeigt die Schwärzungskurve vom Kieselsäure-Gel nach diesem Maximum ein Minimum bei $\frac{\sin\Theta}{\lambda} = 0{,}07$, und dann wird die Schwärzung bei noch noch kleineren Beugungswinkeln weiter intensiver. Da die Intensität der 001-Interferenz des Montmorillonits fällt, wenn man zu größeren Beugungswinkeln übergeht, so kann die Anwesenheit von Kieselsäure-Gel eine beträchtliche Deformation der Intensitätskurve verursachen. Abb. 2b zeigt die 001-Interferenz eines reinen Montmorillonits, erhitzt auf 330° C, nachdem auf ihm, aus verdünnter Na-Silikatlösung, durch Einführen von CO_2, Kieselsäure-Gel ausgefällt wurde. Das Zusetzen von

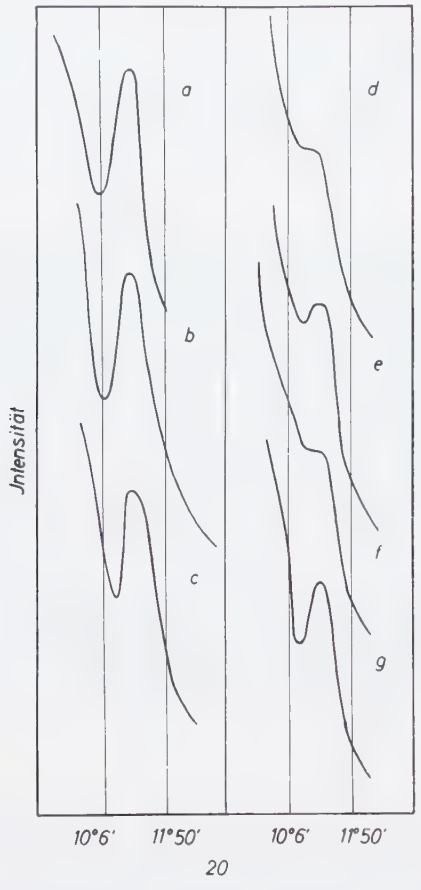


Abb. 3. Photometerkurven (idealisiert) der 001-Interferenzen der Montmorillonite, 1 Stunde auf 330° C erhitzt, aus:

a) Ginovci. b) Studene Bare. c) Vrdnik. d) Petrovac na moru. e) Šmartna ob Paki. f) Šišaja Potok. g) Klanjec

Opal beeinflußt Intensitätsverhältnisse in der Nähe der 001-Interferenz viel weniger.

Um die amorphe Kieselsäure in Bentoniten durch Auflösen in NaOH zu bestimmen, haben wir versucht zu klären, in welchem Verhältnis die Löslichkeit der einzelnen Modifikationen der Kieselsäure zu der Löslichkeit der Montmorillonite steht. Dabei haben wir die Konzentration und nicht nur die Zeit des Auslaugens variiert (10).

Diese Versuche wurden an zwei Bentoniten durchgeführt, die die freie Kieselsäure als Cristobalit und Quarz enthalten. Die Proben sind mit NaCl in die Na-Form übergeführt worden, durch Dialyse gereinigt und danach in destilliertem Wasser dispergiert. Nach 64stündigem Sedimentieren in einem hohen Glaszylinder wurde das suspendierte Material dekantiert, getrocknet, und danach ein Teil der Analyse unterworfen. Die Analyse gibt folgende Resultate:

	Bentonit aus Petrovac na moru	Bentonit aus Šmartna ob Paki
H_2O (300)	4,91%	4,70%
SiO_2	70,31%	69,80%
Al_2O_3	15,50%	15,90%
Fe_2O_3	2,65%	2,38%
CaO	0,22%	0,11%
MgO	4,03%	4,17%
Na_2O	2,30%	2,80%
K_2O	0,15%	0,20%

Die Dispersionsanalyse stellte fest, daß auf diese Weise vorbereitete Bentonite nicht mehr als 2% Teilchen größer als 3 μ enthalten. Die Löslichkeitsversuche wurden auf folgende Weise durchgeführt: 1 g der Probe ist in einer Platinschale abgewogen, dazu wurde 75 ml NaOH zugesetzt und verschieden lang auf 95° C erwärmt. Die Suspension wurde nach verschieden langem Auflösen filtriert und die Probe mehrmals mit 1% NaOH gewaschen. Im Filtrat haben wir Silizium und Aluminium nach üblichen Methoden bestimmt. Aus Abb. 4 ist es ersichtlich, daß die Kurven, die die Lösungsgeschwindigkeit der Kieselsäure angeben, eine Inflexion bei rund 24% ausgelösten SiO_2 zeigen. Das Lösen von Aluminium aus dem Montmorillonit beginnt zum selben Zeitpunkt, in dem die SiO_2-Löslichkeitskurven ihre Inflexion haben. Obwohl die maximale Konzentration der Lauge relativ hoch war (1,5-n), haben wir doch vor der

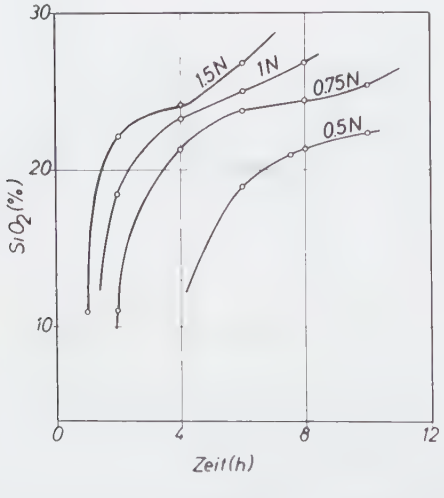


Abb. 4. Ausgelaugte Kieselsäure in Abhängigkeit von der Zeit, für verschiedene NaOH-Konzentrationen-N bei 95° C. Bentonit aus Petrovac na moru

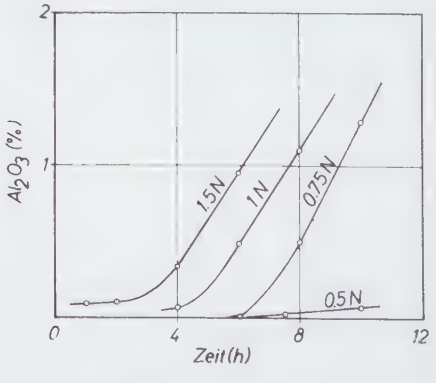


Abb. 5. Ausgelaugtes Al_2O_3 in Abhängigkeit von der Zeit, für verschiedene NaOH-Konzentrationen-N bei 95° C. Bentonit aus Petrovac na moru

Inflexion nicht mehr als 0,15% ausgelöstes Al_2O_3 gefunden, was auf eine hohe Selektivität bzw. auf große Unterschiede in der Löslichkeit einzelner Komponenten im Gemisch schließen läßt (Abb. 5).

Wir bekommen dasselbe Bild, wenn wir die Mengen der gelösten Kieselsäure und Aluminium in verschiedenen Zeitabständen als Funktion der NaOH-Konzentration darstellen (Abb. 6, 7).

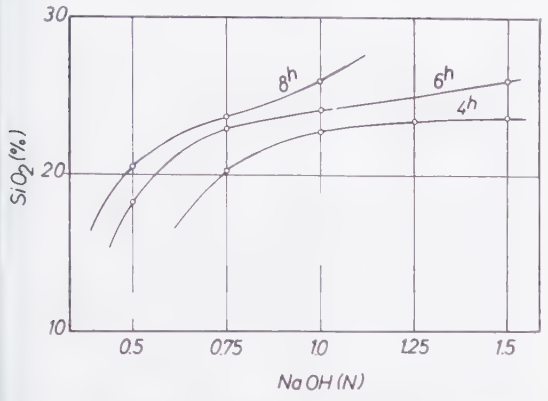


Abb. 6. Lösungsgeschwindigkeit der Kieselsäure in Abhängigkeit von der NaOH-Konzentration, für verschiedene Zeiten bei 95° C. Bentonit aus Šmartna ob Paki

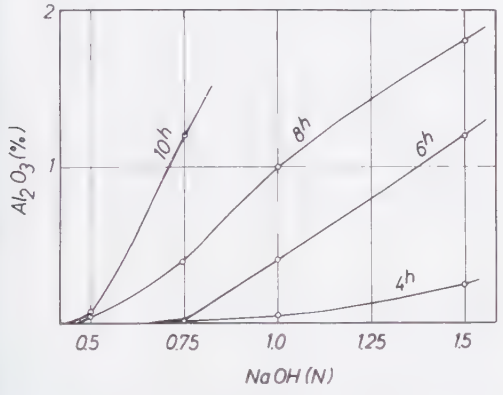


Abb. 7. Lösungsgeschwindigkeit des Aluminiumoxyds in Abhängigkeit von der NaOH-Konzentration, für verschiedene Zeiten bei 95° C. Bentonit aus Šmartna ob Paki

Es wurden auch Debye-Scherrer-Aufnahmen an Präparaten hergestellt, die vorher mit NaOH behandelt wurden. Es zeigte sich, daß bei allen Konzentrationen der Lauge Cristobalit bis zur Inflexion in dem Maße ausgelaugt war, daß er nicht mehr nachgewiesen werden konnte. Die bedeutend weniger lösliche Kieselsäure, in der Form von Quarz, lag auch nach der Inflexion in allen Proben vor, wenn schon mehr als 8% des gesamten Al_2O_3 ausgelaugt war.

Aus diesen Experimenten geht hervor, daß man beim kinetischen Auflösen unter gewissen Bedingungen Cristobalit beseitigen kann, ohne die anwesenden Montmorillonite aufzulösen. Die Unterschiede in der Löslichkeit zwischen Montmorillonit und Quarz sind sehr klein, so daß in diesem Falle das selektive Auflösen nur als Folge des hohen Dispersitätsgrades der Quarzkristalle möglich ist.

Die Photometerkurve der ausgelaugten Präparate, in und über der Inflexion, zeigt bedeutend reinere 001-Interferenzen, doch ist die diffuse Schwärzung bei kleinen Beugungswinkeln noch immer nicht zu dem Maße reduziert, welches Bentonite zeigen, die nur Quarz enthalten. Es scheint, daß auch trotz vorsichtigen Auswaschens des beim Auflösen entstandenen Natriumsilikats eine Hydrolyse entsteht und die amorphe Kieselsäure an den Kanten der Montmorillonitteilchen ausscheidet. Dafür sprechen auch elektronenmikroskopische Aufnahmen solcher Proben.

Die Lösungsgeschwindigkeiten der polymorphen Modifikationen hängen in erster Linie von der Art der Packung im Kristallgitter ab. Während beim Quarz die SiO_4-Tetraeder ziemlich dicht gepackt sind, besitzt Cristobalit eine bedeutend offenere Struktur. Das macht sich bemerkbar im größeren spezifischen Gewicht des Quarzes (2,65), während das spezifische Gewicht von Cristobalit wegen der Fehlordnung auch noch variiert (2,30–2,33). Ebenso wie eine Reihe von Übergängen von unorganisierter Kieselsäure bis zu einem vollkommen ausgebauten Cristobalit besteht, wird wahrscheinlich auch die Löslichkeit immer geringer, je vollkommener das Kristallgitter ist. Wenn man noch in Betracht zieht, daß die Löslichkeit sehr von der Teilchengröße abhängig ist, dürfte es vollkommen klar sein, daß man amorphe Kieselsäure von verschieden fehlgeordnetem Cristobalit nicht quantitativ separieren kann.

J. W. Gruner (4) bemerkte schon, daß bei einigen Bentoniten, die die Kieselsäure als Cristobalit und Quarz enthielten, Cristobalit auch in den feinsten Fraktionen vorkam. Nach 3 min langem Zentrifugieren der Suspensionen bei 1200facher Erdbeschleunigung konnte man, im suspendierten Anteil, Quarz nicht mehr röntgenographisch nachweisen, während die Linien des Cristobalits gleich intensiv wie vor dem Zentrifugieren

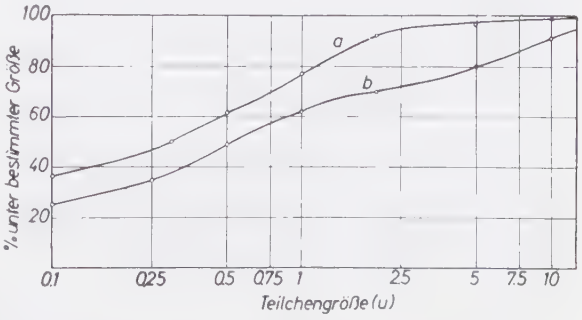


Abb. 8. Partikelgrößeverteilung: a) Bentonit aus Šmartna ob Paki. b) Bentonit aus Petrovac na moru

waren. Dieser Autor setzt voraus, daß Cristobalit auch in Fraktionen unterhalb 0,1 μ vorkommt. Wir müssen aber beim Bestimmen der Teilchengröße die Bildung von Aggregaten in Betracht ziehen, was man mehr oder weniger durch Zusetzen gewisser Dispersionsmittel verhindern kann oder durch mechanisches Dispergieren (heftiges Mischen, Ultraschall usw.).

Um einen allgemeinen Überblick über die Dispersität der Kieselsäure in Bentoniten zu bekommen, haben wir Dispersionsanalysen studiert, einige Fraktionen beim Zentrifugieren isoliert und elektronenmikroskopische Untersuchungen durchgeführt. Von den erhaltenen Resultaten werden wir hier zwei typische Beispiele angeben, nämlich Bentonit aus Petrovac na moru und Bentonit aus Šmartne ob Paki.

Nach chemischen und röntgenographischen Analysen (vor und nach dem Auslaugen des Cristobalits) konnten wir bestimmen, daß beide Bentonite ungefähr denselben Prozentgehalt an freier Kieselsäure besitzen (30–32%), von dem 8–10% auf Quarz fällt. Beide Proben wurden durch optimale Zugabe von Na-pyrophosphat dispergiert, eine halbe Stunde mit großer Geschwindigkeit (8000 U/min) gerührt und danach die Dispersionsanalyse in der Sedimentationspipette nach H. E. Schweyer (11) durchgeführt. Die Kurven der Teilchengrößenverteilung sind in Abb. 8 dargestellt.

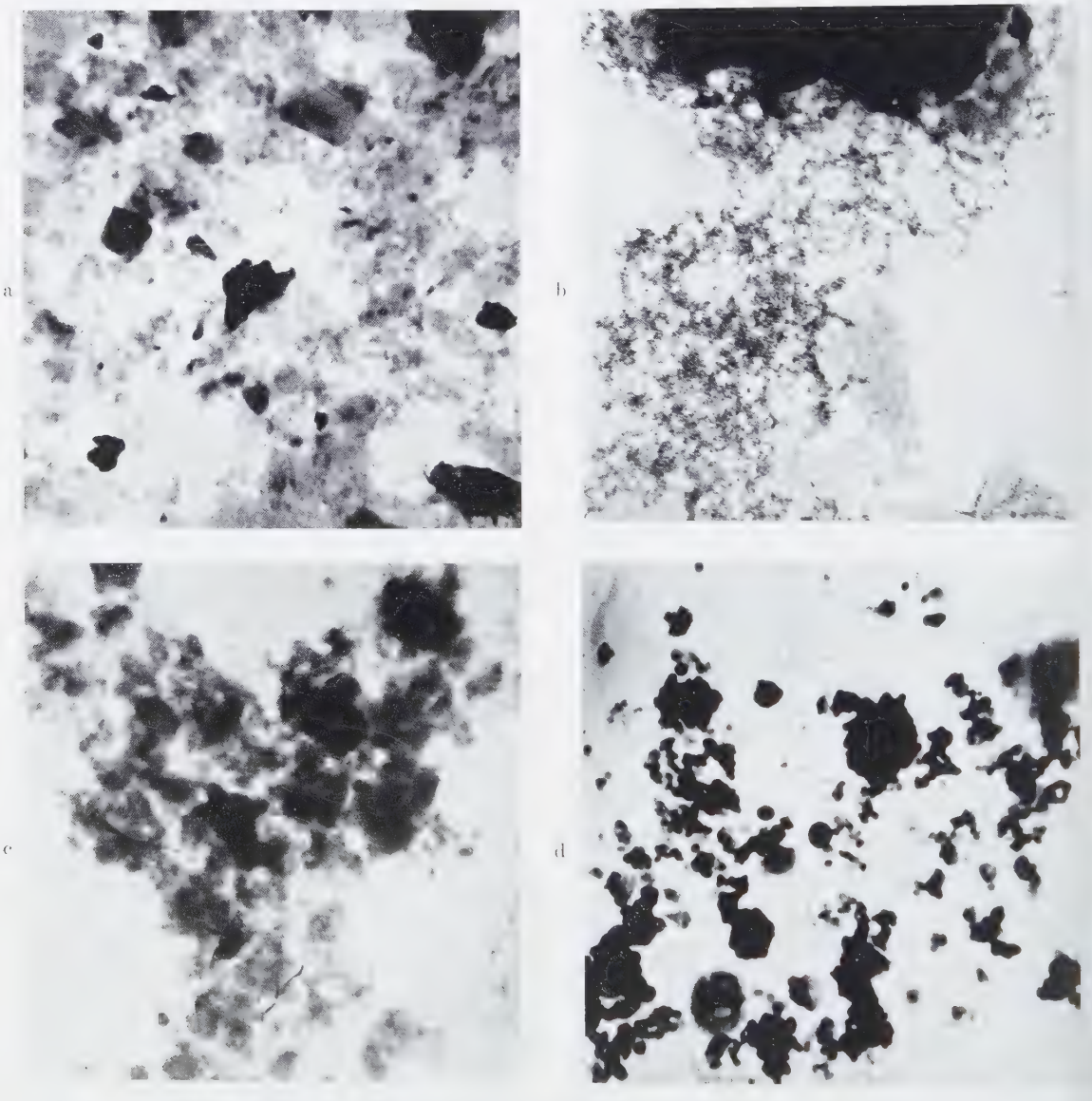


Abb. 9. Elektronenmikroskopische Aufnahmen:
a) Bentonit aus Petrovac na moru. Vergrößerung 15000. b) Hochdisperse Kieselsäure aus Bentonit aus Petrovac na moru, mit Ba-Ionen trätiert. Vergrößerung 30000. c) Bentonit aus Petrovac na moru, mit NaOH trätiert. Vergrößerung 20000. d) Aggregate kolloiddisperser Kieselsäure im Bentonit aus Šmartna ob Paki. Vergrößerung 25000

Die Dispersionskurve des Bentonits aus Petrovac na moru zeigt eine Inflexion bei Teilchengrößen zwischen 2,5 μ und 5 μ, bis zu der 25% der Probe aussedimentiert war. Die Röntgenaufnahmen zeigen, daß dieser Wendepunkt durch die Sedimentation des grobkristallinen Cristobalits und Quarzes zustande kommt, und daß in allen anderen Fraktionen beider Bentonite bis zu ungefähr 0,1 mμ alle drei Komponenten, Montmorillonit, Cristobalit und Quarz, zusammen vorkommen. Die Fraktionen mit den Teilchen unter 0,1 mμ zeigen neben den Montmorillonit-Interferenzen nur eine sehr diffuse Cristobalit-Interferenz bei etwa 4,2 Å.

Mit dem Elektronenmikroskop konnten wir die Größe der Primärteilchen abschätzen, ohne Rücksicht auf den Aggregationsgrad. Dabei haben wir die Bentonite im Rohzustand studiert, und zwar die einzelnen Fraktionen, Präparate in Na-Form, Präparate, behandelt mit Ba-Ionen, und solche bei denen die Kieselsäure größtenteils durch NaOH entfernt wurde.

Zum Unterschied von anderen hydratisierten Alumosilikaten ist die Morphologie der Montmorillonitteilchen sehr verschieden, und es ist, besonders für Untersuchungen der Bentonite, nicht ausreichend, nur einzelne Präparate zu studieren, wenn man einen allgemeinen Einblick in die Morphologie und die Veränderung der Teilchengröße der Montmorillonite und ihrer Begleitminerale erhalten will.

Aus diesem Grund haben wir eine ganze Reihe verschieden dispergierter und mit verschiedenen Mengen hergestellter Präparate untersucht.

Abb. 9a stellt eine elektronenmikroskopische Aufnahme des Bentonits aus Petrovac na moru dar und gibt uns einen allgemeinen Überblick der Form und Teilchengröße. Neben typischen größeren Plättchen, die verschiedene Dimensionen haben, findet man auch flockige Partikeln, die bei verdünnten sehr dispergierten Präparaten als kleine Plättchen von 50–200 mμ zu erkennen sind. Bei denselben Präparaten findet man auch sporadisch zerstreute stark absorbierende Partikeln verschiedener Dimensionen mit scharfen Kanten und unregelmäßiger Form, die höchstwahrscheinlich dem fein dispergierten Cristobalit bzw. Quarz angehören. In allen Präparaten konnten wir aber Aggregate sehr kleiner runder Teilchen bemerken, die entweder selbständig vorkommen oder Montmorillonitpartikeln umgeben und an ihren Kanten haften. Die Primärpartikeln solcher Aggregate sind auf verschiedene Art gepackt, aber am häufigsten findet man Formen, die entstehen, wenn sich runde Partikeln mit der Koordinationszahl 3 packen. Abb. 9b zeigt eine deutliche Aufnahme eines Montmorillonitaggregates, die wegen der Färbung mit Ba-Ionen sehr kontrastreich ist, sowie auch einige Aggregate sehr kleiner typisch angeordneter Teilchen, nicht größer als 8–10 mμ. Diese Aggregate und runde Teilchen sind nicht bei den mit NaOH behandelten Präparaten anwesend, und es sieht sehr wahrscheinlich aus, daß es sich hier um amorphe Kieselsäure hoher Dispersität und Oberfläche handelt.

Bei Bentonit aus Smartna ob Paki haben wir keine so hochdisperse Kieselsäure gefunden, aber auch dieser Bentonit enthält typische Kieselsäureaggregate von hauptsächlich runden Primärteilchen kolloider Dimensionen. Abb. 9d zeigt eine elektronenmiskropische Aufnahme solcher Aggregate, die oft traubenförmig sind und deren Primärteilchen einen Durchmesser nicht größer als 40–50 mμ haben. Nach dem Auslaugen mit NaOH verschwinden solche Partikeln, und das beweist, daß es sich auch in diesem Falle um die Kieselsäure hoher Dispersität handelt.

Diskussion

Um unsere Experimente zu erklären, müssen wir die Bedingungen bei Bildung der polymorphen Formen der Kieselsäure in Betracht ziehen und besonders die, bei denen gleichzeitig Montmorillonit entsteht. Es ist schon lange bekannt, daß die sedimentäre Kieselsäure in drei Modifikationen, als Quarz, Chalcedon und Opal, vorkommt. In letzter Zeit haben R. Folk und C. Waever (12) gefunden, daß es sich bei Chalcedon um keinen Übergang oder Gemisch von Opal und Quarz handelt, sondern um einen fein kristallisierten schwammförmigen Quarz mit kleinen sphärischen Höhlen, die mit Wasser gefüllt sind. Es bleiben also nur Quarz und Opal als definierte Minerale, und Cristobalit, der nach D. S. Beljakin und V. P. Petrov (13) in Sedimentformationen häufig ist und oft mit typischen hydrochemischen Mineralen wie Opal und Montmorillonit assoziiert auftritt.

Die lange Zeit unerklärte Anwesenheit des Hoch-Cristobalits in Opalen und in Bentoniten scheint endlich gelöst zu sein durch die röntgenographischen Forschungen von O. Flörke (14) mit stark monochromatisierten und fokussierten Strahlen (Guinier-Kammer). Die Resultate dieser Forschungen zeigen, daß der Cristobalit in Opalen, Bentoniten und rekristallisiertem Glas eindimensional fehlgeordneter Tief-Cristobalit ist, bei dem es in Richtung der Schichtennormalen (111) keine Periodizität mehr gibt. Fehlgeordneter Cristobalit sollte 3- und 2-Schicht-Struktur haben und mit überwiegend 3-Schicht-Anteilen. Nach diesem Autor sieht es nicht wahrscheinlich aus, daß Tief-Cristobalit bei höheren Temperaturen entsteht, und je niedriger die Temperatur und je kleiner der Einfluß der fremden Ionen bei der Bildung ist, desto größere Unordnung entsteht im Gitter.

Heute wird im allgemeinen angenommen, daß Bentonite durch Entglasen von Natur-

glas und Vulkanasche nach der Kristallisation der Montmorillonite entstehen. Andererseits versuchte man auf synthetischem Wege die physikalisch-chemischen Parameter zu bestimmen, die bei der Bildung der Montmorillonite maßgebend sind. Die Synthese der Montmorillonite verschiedener Zusammensetzung wurde auf hydrothermalem Wege aus Gemischen von Gelen durchgeführt (15). Es ist auch gelungen, eine den Montmorilloniten ähnliche Substanz aus Lösungen von Natriumsilikat und Natriumaluminat zu synthetisieren (16). Bei solchen Systemen ist die Konzentration der Wasserstoffionen bzw. Alkali- und Erdalkaliionen sehr wesentlich. Es bleibt noch eine offene Frage, welche Faktoren die Bildung einzelner Modifikationen der Kieselsäure verursachen, weil viele Montmorillonite beim Überschuß an Kieselsäure entstehen.

Bei gewöhnlichen Temperaturen formieren sich im Kieselsäure-Gel außerordentlich kleine Keime, und Kieselsäure-Gel, röntgenographisch untersucht, bleibt auch nach 5 Jahren amorph. Erst beim Erhitzen über 900° C kommt es im wasserfreien Kieselsäure-Gel zur Kristallisation, d. h. zum Formieren des Cristobalits, was R. Schwarz (17) neuerlich bestätigen konnte. Den Übergang der amorphen Kieselsäure in Cristobalit bzw. Quarz kann man auch bei niedrigeren Temperaturen erreichen, aber nur durch Anwendung hydrothermaler Bedingungen. Bei solchen hydrothermalen Übergängen spielen außer Temperatur und Druck anwesende Elektrolyte eine entscheidende Rolle. Nach J. Corwin (18) entsteht in alkalischen Lösungen Quarz und in neutralen oder schwach sauren Cristobalit.

In bezug auf die heute bekannten physikalisch-chemischen Eigenschaften der Kieselsäure ist es sehr schwer zu verstehen, daß Kieselsäure-Gel, ein mehr oder weniger fehlgeordneter Cristobalit und Quarz, gleichzeitig in primären Bentonitstätten vorkommt, wenn man nicht voraussetzt, daß Kieselsäure-Gel nachträglich aus kieselsäurereichen Gewässern ausfällt.

Vom kolloidchemischen Standpunkt ist die Anwesenheit der hochdispersen Kieselsäure in Bentoniten von besonderem Interesse in bezug auf ihren Einfluß auf die katalytischen Adsorptions- und andere Eigenschaften. Nach J. Gruner (4) ändert die Anwesenheit des Cristobalits nicht proportional die Adsorptionseigenschaften des anwesenden Montmorillonits, wie dies bei dem Quarz ist. Es war deshalb interessant festzustellen, in welchem Verhältnis die Adsorptionseigenschaften der Kieselsäure (die als amorpher oder fehlgeordneter Cristobalit vorkommt) und der Montmorillonite stehen. Wir haben solche Bentonite mit Säure bis zur maximalen Aktivität behandelt und haben ihre Adsorptionseigenschaften mit den Proben verglichen, bei denen vor der Behandlung die amorphe Kieselsäure und Cristobalit ausgelaugt wurden. Bei ausgelaugten Proben haben wir keine Adsorptionserhöhung bekommen, sondern in manchen Fällen sogar eine Erniedrigung. Dies beweist, daß die anwesende Kieselsäure sehr aktiv sein kann, und oft aktiver als Montmorillonit selbst, was von ihrem Dispersitätsgrad und ihrer Oberfläche abhängt.

Wie schon erwähnt, besteht nach C. S. Ross und S. B. Hendricks (5) die Möglichkeit, daß die Kieselsäure zwischen den Blättchen der Montmorillonitkristalle adsorbiert ist, und zwar bei solchen Montmorilloniten, die in der Natur mit amorpher Kieselsäure und Cristobalit vorkommen. Wenn man voraussetzt, daß sich die Kieselsäure in der Zwischenschicht fixieren kann, so konnte ihre Anwesenheit das Sedimentationsvolumen und die thixotropen Eigenschaften des Montmorillonits beträchtlich beeinflussen. Theoretisch sind zwei Mechanismen denkbar, wie sich die niedermolekulare Kieselsäure in der Zwischenschicht fixieren kann: a) die Bildung einer unlöslichen Verbindung mit Austauschionen, und b) eine zweidimensionale Polymerisation, hervorgerufen durch plötzliche physikalische oder chemische Veränderungen. Wenn wir das Fixieren der Anionen der Ortho-Kieselsäure nach dem ersten Mechanismus voraussetzen, so sollte die Menge der fixierten Anionen nicht größer als die Austauschkapazität sein. M. Kayser und J. Bloch (19) gelang es, eine Reihe anorganischer Verbindungen in der Zwischenschicht zu fällen, während Caillère und Hénin (20) beim Niederschlagen der Hydroxyde zweivalenter Kationen neue Minerale hergestellt haben, die in einigen Charakteristiken den Chloriten und Vermikuliten ähnlich sind. Gefällte Hydroxyde ändern beträchtlich die Eigenschaften des Montmorillonits, was man sehr gut beobachten kann, wenn man die 001-Interferenz studiert. So fixiert sich z. B. beim Niederschlagen des Mg-Hydroxyds die 001-Interferenz auf 14 Å, und bei Bildung der Brucitschicht erscheint eine neue Interferenz bei 7 Å. Der Montmorillonit, bei dem Cu-Hydroxyd in der Zwischenschicht gefällt wurde, quillt nicht mehr, und

getrocknet bei 105° C, zeigt er unveränderte Periodizität bei 12,4 Å (21) usw.

Im experimentellen Teil haben wir die röntgenographischen Forschungen der 001-Interferenzen bei Bentoniten, die Cristobalit und Quarz enthalten, besprochen. Wenn wir voraussetzen, daß in der Zwischenschicht einiger Montmorillonite die Anionen der Kieselsäure fixiert sind bzw. im anderen Fall eine zweidimensionale Polymerisation entstanden ist, so müßte sich das bemerkbar machen in der kleinstmöglichsten Größe der Elementarzelle in der Richtung der c-Achse. Dabei müssen wir die tetraedrische Konfiguration und Größe der SiO_4-Tetraeder (4,1 Å) in Betracht ziehen. Bei den studierten Bentoniten haben wir solche Änderungen nicht konstatiert, und wie schon erwähnt, zeigen die an der Luft getrockneten Na-Montmorillonite einen Basalabstand von 12,2–12,4 Å, was nur um 2,6–2,8 Å größer ist als der bei einem elementaren Schichtpaket. Bei Wasseraustritt aus der Zwischenschicht wird die Größe der Elementarzelle dieser Montmorillonite auch 9,6–10 Å, was wir röntgenographisch in einer Kamera mit $d = 114{,}7$ mm feststellen konnten. Dieselbe Montmorillonite, gesättigt mit verschiedenen Kationen, benehmen sich bei Wasseraufnahme und -abgabe so wie gewöhnlich.

Es sieht danach so aus, daß niedermolekulare oder hochdisperse Kieselsäure, bei günstigem p_H und Elektrolytkonzentration, an den Kanten der Montmorillonitkristalle haftet, wenn man in Betracht zieht, daß die kolloide Kieselsäure in einem weiten p_H-Bereich negativ ist.

Diese Arbeit wurde zum Teil im Institut für Silikatchemie der Jugoslawischen Akademie der Wissenschaften (Vorstand Prof. Dr. Karšulin M.) ausgeführt.

Zusammenfassung

An einer Reihe von Bentoniten wurde gezeigt, daß Kieselsäure neben Montmorilloniten als Quarz und Tiefcristobalit vorkommt. Nach röntgenographischen Untersuchungen der Bentonite, die Cristobalit enthalten, konnten wir feststellen, daß einige von ihnen hochdisperse Kieselsäure enthalten, wahrscheinlich in amorpher Form.

Beim kinetischen Auflösen in NaOH verschiedener Konzentrationen zeigten wir, daß es möglich ist, amorphe Kieselsäure und fehlgeordneten Cristobalit quantitativ auszulaugen ohne gleichzeitiges Auflösen des Montmorillonitgitters, während die Möglichkeit, Quarz von Montmorillonit mit derselben Methode zu separieren, viel geringer ist.

Nach dem Auslaugen der amorphen Kieselsäure und des fehlgeordneten Cristobalits vergrößert sich nicht die Adsorptionsaktivität der Bentonite nach dem Behandeln mit Säuren, sondern sie verkleinert sich in einigen Fällen. Daher sieht man, daß diese Kieselsäure aktiv ist und manchmal auch aktiver als die anwesenden Montmorillonite, was von ihrer Dispersität und Oberfläche abhängt.

Auch elektronenmikroskopische Aufnahmen zeigen, daß die Kieselsäure in diesen Bentoniten hochdispers vorkommt. An einem Beispiel wurde gezeigt, daß sie Aggregate bildet, die aus Primärteilchen nicht größer als 8–10 mμ zusammengesetzt sind. In einem anderen Bentonit haben wir runde Primärteilchen der Kieselsäure gefunden in der Größe von 40–50 mμ. Die Packungsart solcher Primärteilchen in sekundären Aggregaten ist typisch für die Aggregate der amorphen Kieselsäure.

Es sieht nicht wahrscheinlich aus, daß bei solchen Bentoniten größere Mengen Kieselsäure in den Zwischenschichten der Montmorillonite adsorbiert sind, was man aus röntgenographischen Untersuchungen der 001-Interferenzen schließen kann. Es ist wahrscheinlicher, daß die niedermolekulare bzw. kolloide Kieselsäure unter gewissen Bedingungen an den Kanten der Montmorillonitkristalle haftet, wenn man in Betracht nimmt, daß solche Kieselsäure in einem weiten p_H-Bereich negative Ladung trägt.

In Anbetracht der heute bekannten physikalisch-chemischen Eigenschaften der Kieselsäure ist es schwer zu erklären, daß Kieselsäure-Gel, fehlgeordneter Cristobalit und Quarz in einigen Bentoniten zusammen vorkommen, wenn man nicht voraussetzt, daß sich Kieselsäure-Gel nachträglich aus Gewässern, die reich an aufgelöster Kieselsäure sind, bildet.

Schrifttum

1) Earley, J. W., B. B. Osthaus und L. H. Milne, Amer. Min. **38**, 707 (1953).

2) Hofmann, U., K. Endell und D. Wilm, Angew. Chem. **47**, 539 (1933).

3) Levin, I. und J. Ott, Z. Krist. **85**, 305 (1933).

4) Gruner, J. W., Econ. Geol. **35**, 867 (1940).

5) Ross, C. S. und S. B. Hendricks, U. S. Geol. Survey Prof. Paper No. **205** B (1945).

6) Kerr et al., A. P. I. Project **49** (1951); siehe auch 1).

7) Sudo, T., J. Geol. Soc. Japan **56**, 137 (1950).

8) Barshad, J., Amer. Min. **35**, 225 (1950).

9) Warren, B. E., Z. Krist. **86**, 349 (1933); J. Applied Phys. **8**, 645 (1937).

10) Karšulin, M. und V. Stubičan, Öst. Chem. Ztg. **17/18**, 256 (1954); siehe auch M. D. Foster, Geochim. Cosmochim. Acta **3**, 143 (1953).

11) Schweyer, H. E., Bull. Ser. No. **54** (1952). Florida Eng. and Exp. Station.

12) Folk, R. und C. Waever, Amer. J. Sci. **250**, 498 (1952).

13) Beljakin D. S. und V. P. Petrov, Amer. Min. **23**, 153 (1938).

14) Flörke, O., N. Jb. f. Miner., Mh. **10**, 217 (1955); Ber. DKG **32**, 369 (1955).

15) Noll, W., Chem. Erde **10**, 129 (1930); M. Karšulin und V. Stubičan, Mh. Chem. **85**, 343 (1954).

16) Hénin, S. und O. Robichet, Compt. Rend. Acad. Sci. Paris **236**, 517 (1953).

17) Schwarz, R., Z. anorg. allg. Chem. **276**, 33 (1954).

18) Corwin, J. et al., J. Amer. Chem. Soc. **75**, 3933 (1953).

19) Kayser, M. und J. Bloch, Compt. Rend. Acad. Sci. Paris **256**, 221 (1948).

20) Caillère, S. und S. Hénin, Min. Mag. **28**, 612 (1949).

21) Bloch, J. M. und J. Charbonnelle, Bull. Soc. Chim. France **4**, 511 (1955).

Aus dem Silikose-Labor der Medizinischen Forschungsanstalt der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften, Göttingen

Zur Berechnung des Polykondensationsgleichgewichtes der Kieselsäuren

Von Werner Stöber

Mit 1 Abbildung und 2 Tabellen

(Eingegangen am 19. Juli 1956)

Einleitung

In einer voraufgegangenen Arbeit (6) wurde für den Polykondensationsprozeß der Kieselsäure eine Vorstellung entwickelt, die vom thermodynamischen Standpunkt aus eine theoretische Deutung des Polykondensationsablaufs und seines Gleichgewichtes ermöglichte.

Die Berechnung stützte sich dabei im wesentlichen auf folgende Annahmen:

1. Es existiert ein echtes thermodynamisches Gleichgewicht zwischen den einzelnen Kondensationsstufen der Kieselsäure, das nicht von der in Lösung gebrachten SiO_2-Modifikation abhängt.

2. Die Polykieselsäuren zeigen Fadenstruktur oder sind allenfalls verzweigte Ketten. Der am Lösungsgleichgewicht teilnehmende Bodenkörper wird daher allein aus Kieselsäuregel gebildet, das als Verknäuelung kolloider Polykieselsäuren eines hohen Kondensationsgrades $m \geq 10^4$ zu betrachten ist.

3. Für die einzelnen Kondensationsstufen y_n gilt mit

$$[H_{2n+2}Si_nO_{3n+1}] = y_n \qquad \text{für } n \geq 2$$

die Gleichgewichtsbeziehung

$$\frac{y_{n-1} \cdot y_1}{y_n} = {}^{n-1}K_{pol}. \qquad [5]$$

4. Bis auf die ersten k Kondensationsstufen, bei denen noch die Kettenlänge der Kondensate einen Einfluß auf die Kondensationswärme hat, sind alle Gleichgewichtskonstanten ${}^iK_{pol}$ gleich. Im einzelnen soll gelten

$$k \ll m \quad \text{und}$$

$${}^1K_{pol} > {}^2K_{pol} > \cdots > {}^kK_{pol} \sim {}^{k+1}K_{pol}$$

$$\bar{K}_{pol} = \cdots = {}^{m-1}K_{pol}.$$

5. Für die höchste Kondensationsstufe m existiert eine Sättigungskonzentration c_{sm}, oberhalb derer die Gelbildung einsetzt. Für c_{sm} gilt dabei $1 > c_{sm} > 10^{-100}$.

Unter diesen Voraussetzungen ließ sich zeigen, daß für die einzelnen Kondensationsstufen bei der Polykondensation der Kieselsäure Grenzkonzentrationen ${}^gy_n$ angebbar sind, die im echten Gleichgewicht nicht überschritten werden, und für die

$${}^gy_1 > {}^gy_2 > \cdots > {}^gy_k = {}^gy_{k+1} = \cdots = {}^gy_n \text{ gilt,}$$

wenn im Bereich $n \geq k$ auch $n \ll m$ ist. Im einzelnen lieferte die Rechnung folgende Werte:

I. Für $n \leq k$

$${}^gy_n = \prod_{i=1}^{n-1} {}^iK_{pol}^{-1} \bar{K}_{pol}^{n}. \qquad [12]$$

II. Für $n \geq k$

$${}^gy_n = c_{sm}^{n/m} \prod_{i=1}^{k-1} {}^iK_{pol}^{n/m} \bar{K}_{pol}^{\frac{n(m-k)}{m}} \prod_{i=1}^{k-1} {}^iK_{pol}^{-1} \bar{K}_{pol}^{k-n} \qquad [24]$$

und damit auch für $n \ll m$

$${}^gy_n = {}^gy_k = \prod_{i=1}^{k-1} {}^iK_{pol}^{-1} \bar{K}_{pol}^{k}. \qquad [11]$$

Außerdem ergab sich, daß die niedrigsten Kondensate ihre Grenzkonzentrationen am leichtesten erreichen. Beträgt z. B. in einer im Kondensationsgleichgewicht befindlichen Kieselsäurelösung die Konzentration der zehnten Kondensationsstufe nur 10% der Grenzkonzentration, so hat die monomere Kieselsäure in derselben Lösung bereits 80% ihrer Grenzkonzentration erreicht.

Damit sind aus der erwähnten Arbeit (6) nochmals die wichtigsten theoretischen Voraussetzungen und Teilergebnisse resümiert, die im folgenden benutzt werden sollen, um unter Berücksichtigung des p_H-Einflusses die Gesamtlöslichkeit, d. h. die im echten Lösungsgleichgewicht maximal und insgesamt ional, molekular und kolloidal in Lösung zu findende Menge der Kieselsäure zu berechnen.

Die Gesamtlöslichkeit der Kieselsäure

Bei der bisherigen Untersuchung wurden die ermittelten Ergebnisse im wesentlichen nur zur Deutung der Tatsache herangezogen, daß die molybdataktiven Kieselsäuren, d. h. also die niedrigsten Kieselsäurekondensate, schon bei verhältnismäßig geringen in Lösung gegebenen SiO_2-Mengen eine konstante Konzentration erreichen, die sich reversibel einstellt (1) (3). Die p_H-Abhängigkeit wurde dabei aus dem gleichzeitig vorliegenden Dissoziationsgleichgewicht der Kieselsäuren erklärt. Außerdem wurde gezeigt, daß die Forderung nach einem Abfall der ersten Konstanten ${}^iK_{pol}$ des Kondensationsgleichgewichts qualitativ mit dem experimentellen Befund eines starken Abfalls der Grenzkonzentrationen zu mittleren Kondensationsgraden hin (2) übereinstimmt. In diesem mittleren Bereich selbst lieferte die Theorie eine für alle Kondensationsgrade gleiche Grenzkonzentration.

Für das Gebiet der höchsten Kondensationsgrade wurden hingegen bis auf die ge-

legentliche Bemerkung, daß in diesem Gebiet die Grenzkonzentrationen noch weiter abfallen[1]), keine genauer umrissenen Aussagen gemacht. Daher blieb auch die Frage offen, ob die Summierung aller Grenzkonzentrationen überhaupt Werte liefert, die den experimentellen Ergebnissen entsprechen. Eine solche Summierung, die offenbar den Sättigungswert der insgesamt molekular und kolloid in Lösung zu findenden undissoziierten Kieselsäure liefern muß, soll nunmehr vorgenommen werden.

Drückt man die Gesamtkonzentration Y der Kieselsäurelösung durch ihren Gesamtgehalt an SiO_2 aus, so ist

$$Y = y_1 + 2y_2 + \ldots + ny_n + \ldots + my_m = \sum_{n=1}^{m} ny_n$$

und in entsprechender Weise der Sättigungswert

$$^{g}Y = \sum_{n=1}^{m} n\, {}^{g}y_n . \qquad [25]$$

In diesen Ausdruck lassen sich nun die Grenzkonzentrationen $^{g}y_n$ aus den Gleichungen [12] bzw. [24] einsetzen. Dabei verwendet man für letztere Gleichung mit Vorteil die Schreibweise

$$^{g}y_n = {}^{g}y_k \left(\frac{c_{sm}}{{}^{g}y_k}\right)^{n/m} \quad \text{für } n > k , \qquad [26]$$

welche sich leicht aus Gleichung [12] verifizieren läßt. Auf diese Weise gilt für Gleichung [25] auch

$$^{g}Y = \bar{K}_{pol} \sum_{n=1}^{k} n \prod_{i=1}^{n-1} \frac{\bar{K}_{pol}}{{}^{i}K_{pol}} + {}^{g}y_k \sum_{n=k+1}^{m} n \left(\frac{c_{sm}}{{}^{g}y_k}\right)^{n/m}, \qquad [27]$$

und wenn

$$^{g}Y_1 = \bar{K}_{pol} \sum_{n=1}^{k} n \prod_{i=1}^{n-1} \frac{\bar{K}_{pol}}{{}^{i}K_{pol}} \qquad [28]$$

und

$$^{g}Y_2 = {}^{g}y_k \sum_{n=k+1}^{m} n \left(\frac{c_{sm}}{{}^{g}y_k}\right)^{n/m}, \qquad [29]$$

so ist auch

$$^{g}Y = {}^{g}Y_1 + {}^{g}Y_2 . \qquad [30]$$

Zunächst sei nun Gleichung [28] untersucht. Da nach Gleichung [12]

$$^{g}y_1 = \bar{K}_{pol} \qquad [31]$$

ist, so gilt auch

$$^{g}Y_1 = {}^{g}y_1 \sum_{n=1}^{k} n \prod_{i=1}^{n-1} \frac{\bar{K}_{pol}}{{}^{i}K_{pol}} . \qquad [32]$$

[1]) Dieses Verhalten der Grenzkonzentrationen ist zwar wahrscheinlich, aber nicht zwangsläufig. Es setzt die – wie diese Arbeit zeigt, unter anderem mögliche – Annahme voraus, daß $c_{sm} < {}^{g}y_k$ ist.

Eine weitere Vereinfachung für $^{g}Y_1$ läßt sich nun ohne genauere Kenntnis der $^{i}K_{pol}$-Werte nicht mehr vornehmen. Unter plausiblen Annahmen über die Art ihres Abfalls von $^{1}K_{pol}$ auf K_{pol} läßt sich jedoch wenigstens eine Auflösung des Produktausdrucks erreichen. Hierzu dient folgende Überlegung:

In der voraufgegangenen Arbeit (6) war für die erste Konstante der Ausdruck

$$^{1}K_{pol} = \frac{k_0 \cdot L_{H_2O}}{k_1\, {}^{1}K_{diss}}\, e^{-\frac{H_{kond} - {}^{k}H_{hydr}}{RT}} \qquad [19]$$

abgeleitet worden. Dabei wurde $^{k}H_{hydr}$, die Abspaltungsenergie für das Hydroxylion, als abhängig vom Kondensationsgrad betrachtet, so daß auch

$$^{i}K_{pol} = \frac{k_0 \cdot L_{H_2O}}{k_1\, {}^{1}K_{diss}}\, e^{-\frac{1}{RT}\{H_{kond} - f(i)\}} \qquad [33]$$

gilt.

Dann bedeutet

$$f(i) = {}^{k}H_{hydr}\{1 - \beta(i-1)\}, \qquad [34]$$

definiert für

$$i \leq k \text{ mit } \beta(k-1) < 1 , \qquad [35]$$

die vertretbare Annahme, daß die Abspaltungsenergie mit wachsender Kettenlänge bis zum Kondensationsgrad k linear vom Anfangswert $^{k}H_{hydr}$ abfällt.

In Gleichung [33] eingesetzt, erhält man damit

$$^{i}K_{pol} = {}^{1}K_{pol}\, e^{-\frac{{}^{k}H_{hydr}\beta(i-1)}{RT}}, \qquad [36]$$

oder mit

$$\frac{{}^{k}H_{hydr} \cdot \beta}{2RT} = \alpha \qquad [37]$$

auch

$$^{i}K_{pol} = {}^{1}K_{pol}\, e^{-2\alpha(i-1)}, \qquad [38]$$

wobei jetzt wegen der Beziehungen [35] und [37]

$$2\alpha(k-1)RT < {}^{k}H_{hydr} \qquad [39]$$

gelten muß. Auf diese Weise erhält man aber

$$^{g}y_1 = \bar{K}_{pol} = {}^{1}K_{pol}\, e^{-2\alpha(k-1)} \qquad [40]$$

und somit

$$^{g}Y_1 = {}^{g}y_1 \sum_{n=1}^{k} n\, e^{-2\alpha \sum_{i=1}^{n-1} \{(k-1)-(i-1)\}}$$

oder

$$^{g}Y_1 = {}^{g}y_1 \sum_{n=1}^{k} n\, e^{-\alpha(n-1)(2k-n)}. \qquad [41]$$

Der Produktausdruck in Gleichung [32] ist damit verschwunden. Eine entsprechende

Beseitigung des verbliebenen Summenausdrucks erweist sich allerdings wegen der mit dem Exponenten n^2 wachsenden e-Potenzen als unmöglich.

Dagegen läßt sich Gleichung [29], die im folgenden untersucht werden soll, sehr leicht noch weiter vereinfachen, da die in ihr enthaltene Summe in der für arithmetische und geometrische Reihen üblichen Weise ausgerechnet werden kann. Zweckmäßig unterscheidet man dabei die beiden Fälle $c_{sm} = {}^{g}y_k$ und $c_{sm} \neq {}^{g}y_k$.

1. Fall: $c_{sm} = {}^{g}y_k$.

Hier vereinfacht sich Gleichung [29] sofort zu einer einfachen arithmetischen Reihe mit

$${}^{g}Y_2 = {}^{g}y_k \sum_{n=2+1}^{m} n = {}^{g}y_k \frac{(m+k+1)(m-k)}{2},$$

und es gilt also

$${}^{g}Y_2 = \frac{{}^{g}y_k}{2}\{m(m+1) - k(k+1)\} \qquad [42]$$

und damit wegen $k \ll m$ näherungsweise

$${}^{g}Y_2 = m^2 \frac{{}^{g}y_k}{2}. \qquad [43]$$

2. Fall: $c_{sm} \neq {}^{g}y_k$.

Auch in diesem Fall gelingt die Berechnung des Summenausdrucks in Gleichung [29]. Wie sich leicht nachrechnen läßt, erhält man hier für die Summe der geometrischen Reihe schließlich

$${}^{g}Y_2 = {}^{g}y_k \left\{ \frac{(k+1)\left(\frac{c_{sm}}{{}^{g}y_k}\right)^{\frac{k+1}{m}} - k\left(\frac{c_{sm}}{{}^{g}y_k}\right)^{\frac{k+2}{m}} - (m+1)\left(\frac{c_{sm}}{{}^{g}y_k}\right)^{\frac{m+1}{m}} + m\left(\frac{c_{sm}}{{}^{g}y_k}\right)^{\frac{m+2}{m}}}{\left[1 - \left(\frac{c_{sm}}{{}^{g}y_k}\right)^{1/m}\right]^2} \right\}. \qquad [44]$$

In diesem Ausdruck kann man wegen $m \geq 10^4$ den Term $\left(\frac{c_{sm}}{{}^{g}y_k}\right)^{1/m}$ in den sehr weiten Grenzen

$$10^{-40} \leq \frac{c_{sm}}{{}^{g}y_k} \leq 10^{40} \qquad [45]$$

stets durch die beiden ersten Glieder seiner Reihenentwicklung ersetzen, da dort überall

$$\left(\frac{c_{sm}}{{}^{g}y_k}\right)^{1/m} - 1 \leq \varepsilon = 0{,}01 \qquad [46]$$

gilt. Auf diese Weise wird Gleichung [44] zu

$${}^{g}Y_2 = {}^{g}y_k m^2 \left\{ \frac{\left(\frac{c_{sm}}{{}^{g}y_k}\right)^{\frac{k}{m}} - \frac{c_{sm}}{{}^{g}y_k} + \left[\frac{c_{sm}}{{}^{g}y_k} - \frac{k+1}{m}\left(\frac{c_{sm}}{{}^{g}y_k}\right)^{\frac{k}{m}}\right]\ln\frac{c_{sm}}{{}^{g}y_k}}{\left[\ln\frac{c_{sm}}{{}^{g}y_k}\right]^2} \right\}. \qquad [47]$$

Auch diese Gleichung kann noch weiter vereinfacht werden. Da nämlich $\frac{k+1}{m} \ll 1$ ist, wird in den Grenzen von Ungleichung [45] sicher $\left(\frac{c_{sm}}{{}^{g}y_k}\right)^{\frac{k}{m}}$ von der Größenordnung 10^0 sein, so daß man das Glied mit dem $\frac{k+1}{m}$-Faktor im Bereich $\frac{c_{sm}}{{}^{g}y_k} \gg \frac{k+1}{m}$ weglassen kann. Das gilt auch, wie man leicht nachrechnen kann, in der Umgebung der singulären Stelle $\frac{c_{sm}}{{}^{g}y_k} = 1$. Die Vernachlässigung ist aber auch im übrigen Gebiet $\frac{c_{sm}}{{}^{g}y_k} < 1$ möglich, denn solange dort zugleich

$$\frac{k+1}{m} \ln\frac{c_{sm}}{{}^{g}y_k} \leq p \cdot 10^{-2} \qquad [48]$$

gilt, wird die entstehende Verkleinerung von ${}^{g}Y_2$ geringer als $p\%$ sein. Daraus folgt aber z. B. für die plausible Abschätzung $\frac{k+1}{m} \approx 10^{-3}$, so daß die Vereinfachung der Gleichung [47] zu

$${}^{g}Y_2 = {}^{g}y_k m^2 \left\{ \left(\frac{c_{sm}}{{}^{g}y_k}\right)^{\frac{k}{m}} + \frac{c_{sm}}{{}^{g}y_k}\left[\ln\frac{c_{sm}}{{}^{g}y_k} - 1\right] \right\} \left(\ln\frac{c_{sm}}{{}^{g}y_k}\right)^{-2} \qquad [49]$$

bereits im ganzen Bereich $\frac{c_{sm}}{{}^{g}y_k} \sim 5 \cdot 10^{-5}$ eine Genauigkeit von mindestens 99% hat. Dieser Bereich vergrößert sich sogar auf $\frac{c_{sm}}{{}^{g}y_k} > 10^{-13}$, wenn man auch eine Verkleinerung von ${}^{g}Y_2$ um maximal 3% noch zuläßt. Damit sind aber wohl alle praktisch möglichen Werte von $\frac{c_{sm}}{{}^{g}y_k}$ erfaßt.

Betrachtet man aber nur den Bereich

$$10^{-13} < \frac{c_{sm}}{{}^{g}y_k} < 10^{13}, \qquad [50]$$

so folgt aus der Reihenentwicklung

$$\left(\frac{c_{sm}}{g_{y_k}}\right)^{\frac{k}{m}} = 1 + \frac{k}{m} \ln \frac{c_{sm}}{g_{y_k}} + \ldots \qquad [51]$$

wegen der Abschätzung $\frac{k}{m} + 1 \approx 10^{-3}$ auch

$$\left(\frac{c_{sm}}{g_{y_k}}\right)^{\frac{k}{m}} = 1 + 0{,}03 .$$

Setzt man statt Gleichung [49] daher

$$g_{Y_2} = m^2 \, g_{y_k} \, f\left(\frac{c_{sm}}{g_{y_k}}\right) \qquad [52]$$

mit

$$f\left(\frac{c_{sm}}{g_{y_k}}\right) = \frac{1 - \frac{c_{sm}}{g_{y_k}} \left[\ln \frac{c_{sm}}{g_{y_k}} - 1\right]}{\left[\ln \frac{c_{sm}}{g_{y_k}}\right]^2} , \qquad [53]$$

so wird im Rahmen der Ungleichung [50] der Fehler der Gleichung [49] im Gebiet $\frac{c_{sm}}{g_{y_k}} \ll 1$ weitgehend kompensiert, während die Änderung der Gleichung im Gebiet $\frac{c_{sm}}{g_{y_k}} \gg 1$ gar nicht ins Gewicht fällt.

In Abb. 1 ist die Beziehung [53] in logarithmischem Maßstab graphisch dargestellt. Man erkennt daran, daß die Funktion $f\left(\frac{c_{sm}}{g_{y_k}}\right)$ für Argumente oberhalb 1 nahezu linear ansteigt, während sie in dem nach Ungleichung [50] in Frage kommenden Gebiet für kleine Argumente nicht kleiner als 10^{-3} wird.

Für den Sättigungswert der nicht dissoziierten Kieselsäuren ergibt sich nun aus den Gleichungen [30], [41] und [52] der Ausdruck

$$g_Y = g_{y_1} \sum_{n=1}^{k} n \, e^{\alpha (n-1)(2k-n)} + g_{y_k} \, m^2 \, f\left(\frac{c_{sm}}{g_{y_k}}\right). \qquad [54]$$

Berücksichtigt man ferner, daß wegen der Gleichungen [11], [38] und [40] auch

$$\alpha = -\frac{1}{k(k-1)} \ln \frac{g_{y_k}}{g_{y_1}} \qquad [55]$$

gesetzt werden kann, so gewinnt man die Beziehung

$$g_Y = g_{y_k} \left\{ \sum_{n=1}^{k} n \left(\frac{g_{y_1}}{g_{y_k}}\right)^{\frac{(n-k)(n-k-1)}{k(k-1)}} + m^2 \, f\left(\frac{c_{sm}}{g_{y_k}}\right) \right\}. \qquad [56]$$

Damit ist die Summierung aller Grenzkonzentrationen der einzelnen Kieselsäurekondensate zu einem Sättigungswert der in Lösung zu findenden undissoziierten Kieselsäure durchgeführt. Die Berücksichtigung des p_H-Einflusses und damit des Anteils der dissoziierten Kieselsäuren an der Gesamtlöslichkeit kann nun leicht durch ein additives Glied vorgenommen werden. Dies zeigt folgende Überlegung:

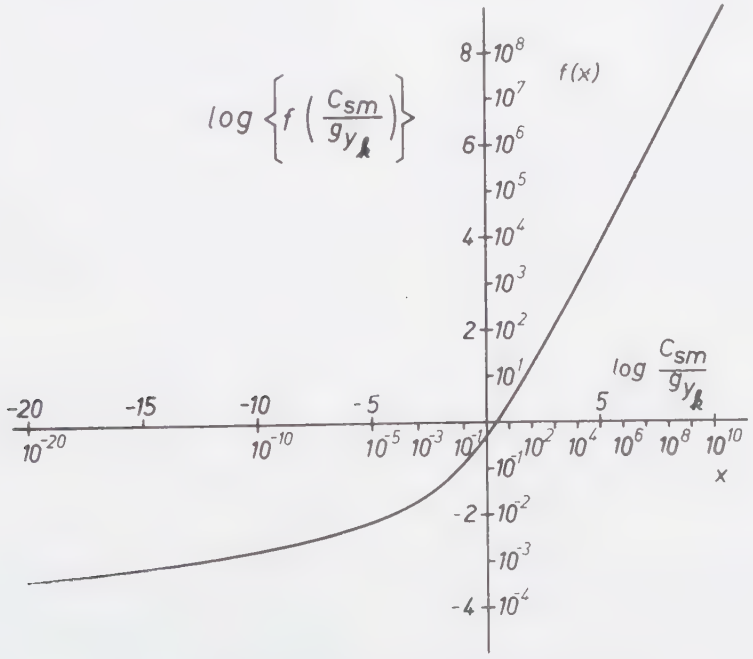


Abb. 1. Logarithmische Darstellung der Gleichung [53]

Formal gilt mit

$[SiO(OH)_3^-] = y_1^-$, $[SiO_2(OH)_2^{--}] = y_1^{--}$, etc. auch

$$\frac{[H^+]y_1}{y_1} = {}_1^1K_{diss}, \quad \frac{[H^+]y_1^-}{y_1^-} = {}_1^2K_{diss}, \text{ etc., [57]}$$

so daß z. B. für die Konzentration der dissoziierten Monokieselsäure

$$y_1' = \frac{y_1}{[H^+]} \sum_{i=1}^{4} \frac{\prod_{r=1}^{i} {}_1^rK_{diss}}{[H^+]^{i-1}}$$

und damit allgemein und für die Grenzkonzentration eines dissoziierten Kieselsäurekondensates

$${}^gy_n' = \frac{{}^gy_k}{[H^+]} \sum_{i=1}^{2(n+1)} \frac{\prod_{r=1}^{i} {}_n^rK_{diss}}{[H^+]^{i-1}} \quad [58]$$

gilt.

Damit ist die Gesamtlöslichkeit der Kieselsäuren unter Berücksichtigung des p_H-Einflusses bereits zu

$$C = {}^gY + \frac{1}{[H^+]} \sum_{n=1}^{m} n\, {}^gy_n \sum_{i=1}^{2(n+1)} \frac{\prod_{r=1}^{i} {}_n^rK_{diss}}{[H^+]^{i-1}} \quad [59]$$

angebbar.

Um einen übersichtlicheren Ausdruck zu erhalten, muß man eine Näherung für den zweiten Summanden der Gleichung [59] benutzen. Diese erhält man einesteils aus der plausiblen Annahme, daß bei den höheren Polykondensaten praktisch keine Dissoziation nach den Gleichungen [57] eintritt, d. h. daß etwa

$${}_n^rK_{diss} < 10^{-18} \text{ für } n > a \leq k \quad [60]$$

gilt, und andernteils aus der Tatsache, daß die Konstanten höherer Dissoziationsstufen stets stark abnehmen. Nach Roller und Ervin (4) gilt für die Monokieselsäure bereits

$${}_1^1K_{diss} = 10^{-9,8} \text{ und } {}_1^2K_{diss} \quad 10^{-12,16}.$$

Daher ist für $[H^+] > 10^{-12}$ in erster Näherung sicher

$$C = {}^gY + \frac{{}^gy_k}{[H^+]} \sum_{n=1}^{k} n\, {}_n^1K_{diss} \left(\frac{{}^gy_1}{{}^gy_k}\right)^{\frac{(n-k)(n-k-1)}{k(k-1)}} \quad [61]$$

und die gesuchte Beziehung für die Gesamtlöslichkeit aller Kieselsäure lautet also im Bereich $p_H < 12$

$$C = {}^gy_k \left\{ \sum_{n=1}^{k} n \left(1 + \frac{{}_n^1K_{diss}}{H^+}\right) \left(\frac{{}^gy_1}{{}^gy_k}\right)^{\frac{(n-k)(n-k-1)}{k(k-1)}} + m^2 f\left(\frac{c_{sm}}{{}^gy_k}\right) \right\}. \quad [62]$$

Diskussion des Ergebnisses und Prüfung an experimentellem Material

Bezüglich des p_H-Einflusses kann man der Gleichung [62] sofort folgende Aussagen entnehmen:

1. Der Einfluß des p_H-Wertes ist auf den molekulardispersen Bereich beschränkt; denn k bezeichnet etwa die obere Grenze der molekulardispersen Kieselsäurekondensate.

2. Im sauren und neutralen Milieu ist der p_H-Einfluß auf die Gesamtlöslichkeit verschwindend, weil sicher ${}_n^1K_{diss} \lesssim 10^{-10}$. Daher gilt für $p_H < 7$ uneingeschränkt Gleichung [56] mit $C = {}^gY$.

3. Im alkalischen Milieu wird besonders oberhalb $p_H = 9$ eine erhebliche Zunahme an molekulardisperser Kieselsäure eintreten, welche die dort zu findenden Konzentrationen mit wachsendem p_H-Wert um mehr als eine Größenordnung verändert.

Eine direkte Berechnung der Gesamtlöslichkeit C nach Gleichung [62] oder [56] gelingt allerdings nicht. Die Ursache hierfür liegt darin, daß die Bestimmungsgrößen der Gleichungen, insbesondere die maximale Kondensationsstufe m, nicht viel genauer als der Größenordnung nach experimentell ermittelt werden können. Die Prüfung der Formeln muß sich daher auf die Untersuchung der Frage beschränken, ob unter vertretbaren Annahmen für die Bestimmungsgrößen in den Gleichungen [62] bzw. [56] diese die experimentellen Ergebnisse richtig wiedergeben können.

Messungen, die diese Frage zu untersuchen gestatten, liegen bisher nur von Baumann (2) vor. Dieser fand u. a. bei wäßrigen Suspensionen von Aerosil[1]), die länger als 90 Stunden bei Zimmertemperatur und $p_H = 7{,}0$ zur Gleichgewichtseinstellung geschüttelt und danach durch verschieden langes Zentrifugieren fraktioniert untersucht wurden, die in den ersten Spalten der Tab. 1 wiedergegebenen SiO_2-Mengen.

Tabelle 1
Konzentrationsverteilung der verschiedenen Kieselsäurekondensate

Kondensationsbereich	(nach Baumann) γ SiO_2/ml	(nach Gl. [56]) Mol SiO_2/l	(nach Gl. [56]) Mol SiO_2/l
molybdataktiv			
1—6	109	$1{,}82 \cdot 10^{-3}$	$1{,}76 \cdot 10^{-3}$
6—10000	910	$15{,}17 \cdot 10^{-3}$	$14{,}98 \cdot 10^{-3}$
10^4—$3 \cdot 10^4$	3765	$62{,}75 \cdot 10^{-3}$	$60{,}62 \cdot 10^{-3}$
1—$3 \cdot 10^4$	4784	$79{,}73 \cdot 10^{-3}$	$75{,}60 \cdot 10^{-3}$

[1]) Aerosil (Degussa) ist ein feinteiliges amorphes Siliziumdioxyd von etwa 140 m²/g spezifischer Oberfläche (5), das in der Dampfphase aus Siliziumtetrachlorid hergestellt wird.

Wie sich – bei sinngemäßer Anwendung von Gleichung [56] für den Bereich bis zum Kondensationsgrad 10^4 ($m' = 10^4$; $c'_{sm}/{}^g y_k = (c_{sm}/{}^g y_k)^{1/3}$) – leicht nachrechnen läßt, erhält man mit

$m = 3 \cdot 10^4$, $k = 15$

$${}^g y_1 = 1{,}3 \cdot 10^{-3}\ \text{Mol/l} = 78 \quad \gamma\,SiO_2/ml$$
$${}^g y_k = 4 \cdot 10^{-3}\ \text{Mol/l} = 3{,}6 \cdot 10^{-4}\ \gamma\,SiO_2/ml$$
$$c_{sm} = 1 \cdot 10^{-3}\ \text{Mol/l} = 0{,}18 \quad \gamma\,SiO_2/ml \qquad [63]$$

aus Gleichung [56] die in der letzten Spalte der Tab. 1 angegebenen Werte.

Die entwickelten Gleichungen sind also durchaus in der Lage, die Meßergebnisse richtig wiederzugeben. Allerdings darf man den verwendeten Bestimmungsgrößen [63], insbesondere den Werten für ${}^g y_k$ und c_{sm}, keine sehr große Genauigkeit beimessen. Wegen der Unsicherheit für m ist offenbar nur ihre Größenordnung richtig.

Selbst unter diesen Einschränkungen kann man aber folgern, daß der erste Summand der Gleichung [56] praktisch nur die molybdataktiven Kieselsäuren umfaßt. Tab. 2 gibt die errechneten Grenzkonzentrationen der niedrigsten Kondensationsstufen und ihren prozentualen Anteil an der gesamten molybdataktiven Kieselsäuremenge wieder. Danach ist der Anteil des Kondensationsgrades 6 bereits unter $1^0/_{00}$ gesunken. Da man aber bis zu diesem Kondensationsgrad etwa die Kieselsäuren für molybdataktiv hält, gibt also der erste Summand in Gleichung [56] die molybdataktive Kieselsäuremenge an. Aus Gleichung [62] folgt dann, daß in erster Näherung nur die molybdataktiven Kieselsäurekonzentrationen vom p_H-Wert geändert werden können.

Tabelle 2
Grenzkonzentrationen der molybdataktiven Kieselsäuren

	$\gamma\,SiO_2$/ml	Prozent der molybdataktiven Gesamtmenge
${}^g y_1$	78,000	73,9
${}^g y_2$	21,129	20,0
${}^g y_3$	4,951	4,7
${}^g y_4$	1,190	1,1
${}^g y_5$	0,309	0,3
${}^g y_6$	0,089	—
${}^g y_7$	0,029	
${}^g y_8$	0,011	

Aus den ermittelten Größen [63] berechnet man schließlich auch

aus Gleichung [31] $\overline{K}_{pol} = 1{,}3 \cdot 10^{-3}$ Mol/l
aus Gleichung [55] $\alpha = 0{,}0714$
aus Gleichung [40] ${}^1K_{pol} = 9{,}6 \cdot 10^{-3}$ Mol/l. [64]

Damit erweist sich die früher (6) zur Erklärung der Meßergebnisse gemachte Annahme, daß die ${}^n K_{pol}$-Werte um etwa 4–6 Zehnerpotenzen abfallen, als unnötig. Nach den hier ermittelten Werten genügt zur Darstellung der Meßwerte bereits ein Abfall um weniger als eine Zehnerpotenz. Der zugeordnete Anstieg der Kondensationswärme beträgt dabei 1,2 kcal/Mol.

Zusammenfassung

Die in einer früheren Arbeit gemachte Annahme, daß ein echtes thermodynamisches Gleichgewicht zwischen den einzelnen Kondensationsstufen der Kieselsäure existiert, wird im Hinblick auf die theoretischen Konsequenzen für die insgesamt im Gleichgewicht in Lösung zu findende Kieselsäuremenge untersucht.

Es wird für $p_H < 12$ eine Formel für die „Gesamtlöslichkeit der Kieselsäure" entwickelt, die unter plausiblen Annahmen gut mit bisher vorliegenden experimentellen Erfahrungen in Übereinstimmung gebracht werden kann.

Schrifttum

1) Alexander, G. B., W. M. Heston und R. K. Iler, J. Phys. Chem. **58**, 453 (1954).
2) Baumann, H., Beitr. Silikoseforschg., Heft 37, 47 (Bochum 1955).
3) Paterson, M. S. und K. H. Wheatley, SMRE Research Report Nr. 124 (Dez. 1955).
4) Roller, P. S. und G. Ervin, J. Amer. Chem. Soc. **62**, 468 (1940).
5) Stöber, W., Kolloid-Z. **145**, 17 (1956).
6) Stöber, W., Kolloid-Z. **147**, 131 (1956).

Aus der Gewerkschaft Elwerath, Erdölwerke Hannover

Die Reaktion von Polyphosphaten mit Tonmineralen

Von W. v. Engelhardt und A. v. Smolinski

Mit 5 Abbildungen und 5 Tabellen (Eingegangen am 21. Juli 1956)

. Allgemeines

Aus den Beobachtungen über den Phosphathaushalt der Böden ist es seit langem bekannt, daß die Tonminerale besonders bei saurer Reaktion Phosphatanionen so zu binden vermögen, daß sie von den Pflanzen nicht aufgenommen werden können. Ph. F. Low und C. A. Black (2) haben die Reaktionen zwischen Kaolinit und Orthophosphatlösungen untersucht und dabei festgestellt, daß es sich um einen recht komplizierten Vorgang handelt: In einer ersten, schnell ab-

laufenden Reaktion werden Phosphatanionen an der Oberfläche der Kaolinitteilchen adsorptiv gebunden. Dieser Vorgang verläuft so, daß er nach der Freundlichschen Adsorptionsisotherme dargestellt werden kann. Die aus einer Lösung bestimmter Konzentration adsorbierte Menge nimmt mit steigender Temperatur zu; dies bedeutet, daß es sich nicht um eine einfache physikalische Adsorption handelt, sondern um die Bildung einer chemischen Oberflächenverbindung, die eine Aktivierungsenergie erfordert. G. C. Russel und Ph. F. Low (3) konnten zeigen, daß diese Adsorption an aktivem Aluminium (wahrscheinlich Al-Ionen) stattfindet, das an der Oberfläche der Tonminerale vorhanden ist. An die Adsorption schließt sich eine zweite, langsam verlaufende Reaktion an, die in einer teilweisen Zersetzung des Tonminerals besteht, die von den Autoren als „Phosphatolyse" bezeichnet wird. Bei dieser Zersetzung bildet sich einerseits unlösliches Aluminiumphosphat, während andererseits die äquivalente Menge SiO_2 – wohl als Alkalisilikat – in der Lösung erscheint. J. F. Hasemann, E. H. Brown und C. D. Whitt (1) konnten zeigen, daß sich bei der Einwirkung von Kaliumphosphatlösungen auf die Minerale Kaolinit, Montmorillonit, Illit, Gibbsit ($Al(OH)_3$), Goethit (FeOOH) bei Raumtemperatur kristalline Phosphate vom Typus des Palmerit ($HK_2Al_2(PO_4)_3 \cdot 7\ H_2O$) bilden, die sowohl mikroskopisch als auch röntgenographisch nachweisbar sind.

Daß auch Polyphosphate in besonderer Weise mit Tonmineralen zu reagieren vermögen, ist von verschiedenen technischen Anwendungen her bekannt. In der keramischen Industrie und in der Tiefbohrtechnik pflegt man die Tatsache praktisch auszunutzen, daß dickflüssige Tonsuspensionen durch geringe Zusätze von Phosphaten, und zwar insbesondere von Polyphosphaten, dünnflüssig werden. Eine systematische Untersuchung verschiedener Phosphate hinsichtlich ihrer Wirkung auf die Fließeigenschaften von Suspensionen von Kaolin in Wasser haben J. R. van Wazer und E. Besmertnuk (4) durchgeführt. Das Fließen solcher Suspensionen läßt sich bekanntlich recht gut durch die Bingham-Gleichung:

$$\tau = \eta' \cdot \frac{dv}{dx} + \vartheta;$$

(τ = Schubspannung, dv/dx = Geschwindigkeitsgefälle, η' = differentielle Viskosität, ϑ = Fließgrenze) wiedergeben. Es zeigte sich, daß die Phosphate im wesentlichen die Fließgrenze herabsetzen und die differentielle Viskosität nicht stark beeinflussen. Da man die Fließgrenze auf die zwischen den einzelnen Tonteilchen wirkenden Anziehungskräfte zurückzuführen pflegt, liegt es nahe, die Verringerung der Fließgrenze durch eine Adsorption der Phosphatanionen und die dadurch bedingte Erhöhung der negativen Teilchenladung zu erklären. Dafür spricht auch die von den genannten Autoren beobachtete Zunahme der Wanderungsgeschwindigkeit der Teilchen im elektrischen Feld, die nach der Adsorption von Phosphat im Sinne einer Erhöhung des negativen ζ-Potentials erfolgt. Die Untersuchung verschiedener Phosphate ergab beim Vergleich äquimolarer Mengen eine Zunahme der Wirkung mit zunehmendem Molgewicht. Die Autoren fanden die folgende Reihe zunehmender Wirksamkeit: Orthophosphat – Trimetaphosphat – Pyrophosphat – Tripolyphosphat – 5-Polyphosphat – 200-Polyphosphat. Die Steigerung der Wirksamkeit von einem Glied der Reihe zum nächsten nimmt allerdings in dieser Reihe ab: Trimetaphosphat ist sehr viel wirksamer als Orthophosphat, zwischen den beiden Phosphaten mit 5 und 200 Gliedern besteht kein sehr großer Unterschied mehr.

Nach den Erfahrungen bei den Orthophosphaten wird man auch bei den Polyphosphaten Erscheinungen der Phosphatolyse erwarten dürfen, die hier noch ausgeprägter sein mögen, da die adsorptive Bindung zwischen Tonmineral und Polyphosphatanion offenbar intensiver ist als zwischen Orthophosphat und Tonmineral. Da aber die Aluminiumsalze der Polyphosphorsäuren im Gegensatz zu den Orthophosphaten löslich sind, kann man hier von vornherein andere Erscheinungen erwarten.

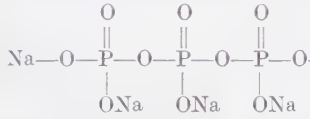
Nun gibt es in der Tat auf dem Gebiet der technischen Anwendung der Polyphosphate Erfahrungen, die darauf hinweisen, daß die Reaktion mit der Adsorption nicht abgeschlossen ist. So ist es z. B. eine den Praktikern wohlbekannte, wenn auch bis heute nicht geklärte Tatsache, daß eine durch Polyphosphat einmal verflüssigte Tiefbohrspülung ihren dünnflüssigen Zustand nicht beibehält sondern mit der Zeit wieder dickflüssig wird. Diese Erscheinung ist um so unangenehmer, als bei wiederholtem Zusatz von Polyphosphat die Wirksamkeit der Zusätze immer mehr abnimmt, so daß eine sehr oft mit Polyphosphat behandelte Spülung schließlich gar nicht mehr auf Phosphatzusatz anspricht und unverändert dickflüssig bleibt.

Dieser Vorgang läßt sich leicht im Versuch darstellen (s. Abb. 1). Einer 6%igen Bentonitsuspension wurden zur Erhöhung der Fließgrenze 0,05% $CaCl_2$ zugesetzt. Dann wurde die Fließgrenze durch Zusatz von 0,025% Natriumtripolyphosphat erniedrigt. Die im Stormerviskosimeter[1]) gemessene Fließgrenze betrug vor diesem Zusatz 34 g, nach dem Zusatz 17 g. Der dünnflüssige Zustand erhielt sich in der unbewegt bei Zimmertemperatur aufbewahrten Suspension etwa 7 Tage lang. Dann begann die Fließgrenze stetig anzusteigen, bis sie nach rund 22 Tagen wieder den vor der Phosphatzugabe gemessenen Wert von 34 g erreicht hatte.

Die im folgenden mitgeteilten Untersuchungen wurden unternommen, um den Mechanismus der Wirkung von Natriumtripolyphosphatlösungen auf Kaolinit und Montmorillonit zu klären.

I. Materialien und Methode

1. *Tripolyphosphat*: Es wurde ein reines Präparat der Firma Giulini, Ludwigshafen, verwendet:



2. *Kaolinit*: Zur Anwendung kam ein Kaolin von Schnaittenbach, der nach röntgenographischer Analyse außer Kaolinit etwa 3% Quarz und ca. 14% Illit enthält. Das Material wurde durch Behandlung mit NaCl-Lösungen in Na-Kaolinit überführt, durch Dialyse vom überschüssigen NaCl befreit und bei 80° getrocknet.

3. *Montmorillonit*: Der verwendete Montmorillonit amerikanischer Herkunft („High value bentonite") enthielt nach röntgenographischer Analyse ca. 4% Quarz und ca. 2% Glimmer. Der Ton wurde, wie unter 2. beschrieben, in Na-Ton umgewandelt. Die Austauschkapazität des behandelten lufttrockenen Materials betrug 94 mval/100 g.

4. *Analytische Bestimmungen*: SiO_2 wurde durch Abscheiden mit H_2SO_4 und Al mit 8-Oxychinolin bestimmt. Tripolyphosphat wurde mit HNO_3 zu Orthophosphat hydrolysiert und als solches bestimmt.

[1]) Das bei der technischen Prüfung von Tiefbohrspülungen verwendete Stormerviskosimeter ist ein Rotationsviskosimeter, das keine Messungen in absolutem Maß zuläßt. Als relatives Maß für die Fließgrenze wird das Gewicht in g angegeben, das den zylindrischen Rotor des Instruments gerade in Bewegung bringen kann. Da eine Messung bis zu sehr kleinen Drehgeschwindigkeiten hinunter nicht genau genug ausgeführt werden kann, bestimmt man den Wert der Fließgrenze aus einer graphischen Extrapolation des linearen Teils der Fließkurve.

III. Die Reaktionen von Natriumtripolyphosphat mit Kaolinit und Montmorillonit

1. *Adsorption*

Zur Untersuchung der Adsorption von Tripolyphosphat an Tonmineralen wurden je 5 g Na-Kaolinit

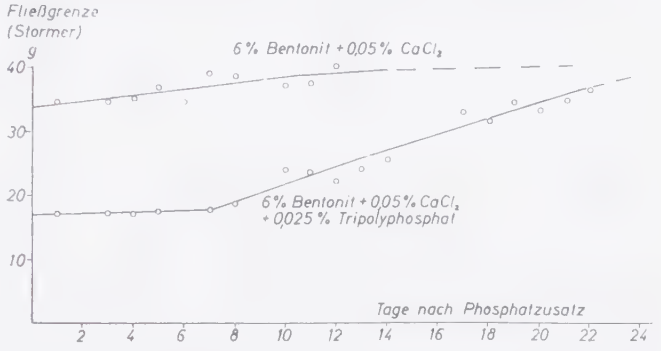


Abb. 1. Zeitliche Veränderung der Fließgrenze von Bentonitsuspensionen mit $CaCl_2$ mit und ohne Zusatz von Tripolyphosphat

oder 2 g Na-Montmorillonit zunächst bei Raumtemperatur mit je 100 ml Tripolyphosphatlösung verschiedener Konzentration (25, 50, 75 und 100 mg $Na_5P_3O_{10}$/l) 1,5 Stunden lang geschüttelt. Danach wurde der Ton abzentrifugiert und der Phosphatgehalt der Lösung bestimmt. In den Abb. 2 und 3 sind die so erhaltenen Adsorptionsisothermen für 20° dargestellt. Die adsorbierten Mengen in mg P/g Ton sind in Beziehung ge-

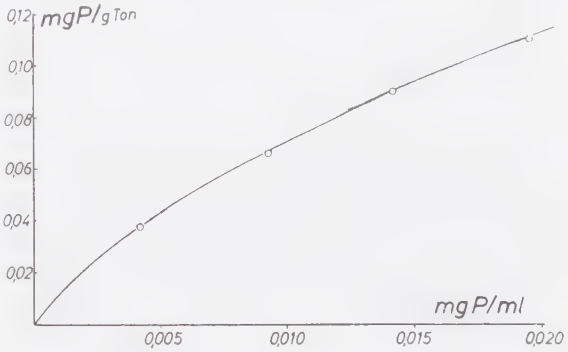


Abb. 2. Adsorption von Tripolyphosphat an Kaolinit bei 20° C

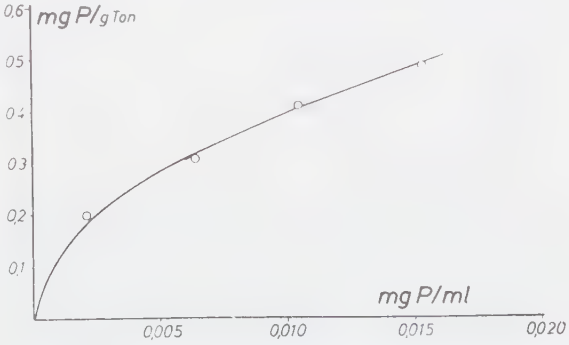


Abb. 3. Adsorption von Tripolyphosphat an Montmorillonit bei 20° C

setzt zur Gleichgewichtskonzentration in mg P/ml der Lösung.

Im doppelt logarithmischen Maßstab ergeben sich in beiden Fällen mit guter Annäherung Geraden; die Adsorption läßt sich also in Form der Freundlichschen Adsorptionsisotherme darstellen:

$$x = k \cdot c^n ;$$

(x = adsorbierte Menge in mg P/g Ton, c = Konzentration der Lösung in mg P/ml) mit den folgenden Werten für 20°:

Kaolinit: $n = 0{,}69$; $k = 1{,}68$;
Montmorillonit: $n = 0{,}43$; $k = 2{,}87$;

Bei erhöhter Temperatur wird aus einer Tripolyphosphatlösung bestimmter Konzentration pro Gramm Tonsubstanz mehr Polyphosphat adsorbiert. Man erkennt dies aus den in den Abb. 4 und 5 dargestellten Versuchen. Es wurde jeweils eine Lösung mit 0,025 mg P/ml (Kaolinit) bzw. 0,023 mg P/ml (Montmorillonit) vorgegeben und die aus diesen Lösungen adsorbierten Polyphosphatmengen bestimmt. Das Ergebnis stimmt mit dem von Ph. F. Low und C. A. Black untersuchten Verhalten der Orthophosphatanionen überein. Auch Polyphosphat wird somit an der Oberfläche der Tonminerale mit chemischen Kräften adsorbiert.

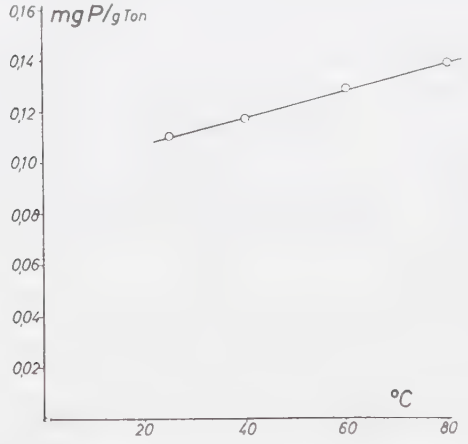


Abb. 4. Abhängigigkeit der Adsorption von Tripolyphosphat durch Kaolinit von der Temperatur

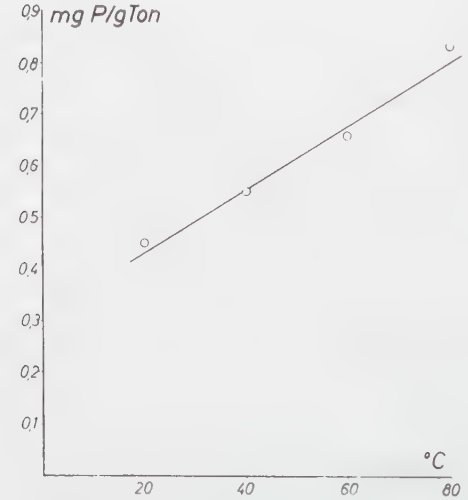


Abb. 5. Abhängigkeit der Adsorption von Tripolyphosphat durch Montmorillonit von der Temperatur

2. *Die Zersetzung der Tonminerale durch Tripolyphosphat*

In weiteren Versuchsreihen wurden je 1 g Na-Kaolinit resp. Na-Montmorillonit mit 75 ml Tripolyphosphatlösung verschiedener Konzentration im verschlossenen Glaskolben für 3 Wochen bei 45°C gehalten. Danach wurden die Tone abzentrifugiert und in einem Teil der Lösung SiO_2, Al und Fe bestimmt. Um eine deutlich nachweisbare und quantitativ meßbare Reaktion zu erreichen, wurden für diese Versuche höhere Konzentrationen verwendet als für die Adsorptionsversuche. Die Konzentrationen der Lösungen sind in der Zahlentafel 1 zusammengestellt. Das p_H der Phosphatlösungen betrug 8,7.

Tabelle 1
Konzentration der Tripolyphosphatlösungen

Nr.	Millimol $Na_5P_3O_{10}$/l	Millimol P per g Ton
1	0,500	0,1125
2	1,25	0,281
3	2,50	0,562
4	5,00	1,12
5	12,50	2,81
6	25,0	5,62
7	50,0	11,2
8	125	28,1

Die nach 3 Wochen in der Lösung gefundenen Mengen von SiO_2, Al_2O_3 und Fe_2O_3 sind in den Tab. 2 und 3 für die Versuche mit Kaolinit und Montmorillonit zusammengestellt.

Nach diesen Versuchen kann man sich von der Reaktion des Tripolyphosphates mit den Tonmineralen das folgende Bild machen: Die Phosphatanionen werden zunächst von den Tonmineralen adsorbiert, wobei sich, wie es die Zunahme der Adsorption mit wachsender Temperatur zeigt, eine Oberflächenverbindung bildet. Diese ist nicht stabil, sie löst sich auf, wobei es zu einer Zersetzung des Tonminerals kommt. Mit steigender Phosphatkonzentration steigt die Menge der in einer bestimmten Zeit zersetzten Tonsubstanz. Die pro Millimol angebotenes Phosphat zersetzte Tonmenge wird aber mit steigender Konzentration geringer. Die Proportionen der gelösten Mengen von SiO_2 und Al_2O_3 resp. $Al_2O_3 + Fe_2O_3$ entsprechen recht genau den Verhältnissen, wie sie in den Mineralen vorliegen (Kaolinit: $Al_2O_3 \cdot 2\,SiO_2$; Montmorillonit: $Al_2O_3 \cdot 5\,SiO_2$). Die Einwir-

Tabelle 2
Reaktion von Na-Kaolinit mit Natriumtripolyphosphat

Nr.	In der Lösung angebotene Millimol P per g Ton	Nach 3 Wochen gelöst: Millimol SiO_2 per g Ton	Millimol Al_2O_3 per g Ton	SiO_2 / Al_2O_3	Gelöste SiO_2 Angebotener P
1	0,1125	0,016	0,0085	1,9	0,142
2	0,281	0,027	0,013	2,1	0,096
3	0,562	0,031	0,016	1,95	0,055
4	1,12	0,032	0,0165	1,95	0,028

Tabelle 3
Reaktion von Na-Montmorillonit mit Natriumtripolyphosphat

Nr.	In der Lösung angebotene Millimol P per g Ton	Nach 3 Wochen gelöst: Millimol SiO_2 per g Ton	Millimol Fe_2O_3 per g Ton	Millimol Al_2O_3 per g Ton	SiO_2 / P_2O_3	Gelöste SiO_2 Angebotener P
3	0,562	0,0849	0,00269	0,01335	5,29	0,151
4	1,12	0,0949	0,00383	0,01483	5,09	0,085
5	2,81	0,1059	0,00570	0,01743	4,60	0,038
6	5,62	0,1999	0,01040	0,02781	5,23	0,035
7	11,2	0,282	0,01844	0,04060	4,78	0,025

kung von Tripolyphosphat auf die Tonmineale führt somit letztlich zu einer Auflösung eines Teiles der Minerale. Der Vorgang unterscheidet sich von dem für die Orthophosphate beschriebenen darin, daß hier keine unlöslichen Al-Phosphate gebildet werden, da Tripolyphosphat mit Al lösliche Komplexe bildet.

Es ist nun zu fragen, ob der Vorgang der Tonmineralzersetzung durch Tripolyphosphat unbegrenzt, d. h. bis zur vollständigen Zerstörung der Tonminerale weiterlaufen kann. Hierzu wurden die folgenden Versuche gemacht:

Tabelle 4
Abhängigkeit der Tripolyphosphatadsorption des Kaolinits von der Vorbehandlung

Konz. der Lösung für die Vorbehandlung Tripolyphosphat im l	Adsorbiertes Polyphosphat in mg P/g Ton: nach der Behandlung	vor der Behandlung
0	0,018	0,066
0,46	0,015	
4,59	0,007	
18,39	0,00	

Tabelle 5
Abhängigkeit der Tripolyphosphatadsorption des Montmorillonits von der Vorbehandlung

Konz. der Lösung für die Vorbehandlung Tripolyphosphat im l	Adsorbiertes Polyphosphat in mg P/g Ton: nach der Behandlung	vor der Behandlung
0	0,061	0,303
0,46	0,045	
4,59	0,024	
18,39	0,00	

Je eine Reihe von Kaolinit- und Montmorillonitproben wurde mit destilliertem Wasser und Natriumtripolyphosphatlösungen verschiedener Konzentration versetzt und in verschlossenen Glaskolben 3 Wochen bei 45° C gehalten. Nach dieser Zeit wurden die Tone abzentrifugiert, über Membranfiltern mit einer Pufferlösung vom $p_H = 8{,}5$ (Na-Azetat und Essigsäure) phosphatfrei und danach mit destilliertem Wasser gewaschen. Der so gereinigte Ton wurde bei 80° C konstant getrocknet. Proben von je 1 g der so vorbehandelten Tone wurden unzerkleinert mit je 100 ml einer Natriumtripolyphosphatlösung behandelt, die 1,29 mg P/100 ml enthielt. Nach 3 Stunden Rühren wurde der Ton durch Zentrifuge und Membranfilter abgetrennt und im Filtrat die Phosphatkonzentration gemessen. Die pro g Ton aus der genannten Lösung adsorbierten Polyphosphatmengen sind in den Tab. 4 und 5 zusammengestellt.

Aus diesen Versuchen ergibt sich, daß die Einwirkung von destilliertem Wasser und von Polyphosphat die Oberfläche der Tonteilchen so verändert, daß eine Adsorption von Phosphatanionen erschwert und schließlich ganz verhindert wird. Dies kann nur so gedeutet werden, daß die Adsorption von Polyphosphat an besonderen, aktiven Stellen stattfindet, die bereits durch destilliertes Wasser, vor allem aber durch den Vorgang der Zersetzung der oberflächlichen Adsorptionsverbindung zerstört werden. Mit einem Überschuß von Polyphosphat behandelte Tone verarmen daher immer mehr an reaktionsfähigen Oberflächenbereichen, so daß die Adsorptions- und Zersetzungsvorgänge schließlich zu einem Ende kommen müssen. Das Wiederansteigen der Fließgrenze der mit Polyphosphat behandelten Bentonitsuspension nach einer anfänglichen Zeit geringer Viskosität (Abb. 1) ist im Lichte dieser Versuche verständlich, und man versteht auch,

daß eine mehrfach mit Polyphosphat behandelte Tiefbohrspülung schließlich nicht mehr auf weiteren Phosphatzusatz anspricht.

Bezüglich der Natur der aktiven Stellen, an denen die Polyphosphatanionen adsorbiert werden, wird man vermuten dürfen, daß dort Al-Atome vorhanden sind, mit denen sich die Phosphationen verbinden können. Das Kaolinitgitter enthält basisparallele Schichtpakete, die je aus einer Si_2O_5-Schicht und einer $Al(OH)_3$-Schicht bestehen. Hier wäre es also denkbar, daß auf den ausgedehnten Basisflächen der Kaolinitblättchen Al-Atome zur Verfügung stehen. Es zeigt aber der Montmorillonit, in dessen Schichtpaketen die Al-Atome von 2 Si_2O_5-Schichten eingeschlossen werden, eine nicht geringere Reaktion mit Polyphosphat. So wird man eher vermuten dürfen, daß an den senkrecht zur Basis verlaufenden Randflächen der Blättchen energetisch besonders exponierte Al-Atome die Reaktion einleiten, in deren Verlauf die Blättchen derart abgelöst oder „abgerundet" werden, daß später keine Angriffspunkte für ein weiteres Fortschreiten der Phosphatolyse zur Verfügung stehen. Es entspricht dieser Vorstellung, daß sehr sorgfältige Röntgenaufnahmen der behandelten und unbehandelten Tonminerale keine Unterschiede ergaben. Lage und Breite der Linien waren unverändert, und auch in den mit dem Zählrohr gemessenen Intensitäten fanden sich keine Unterschiede.

Zusammenfassung

Natriumtripolyphosphat wird von Kaolinit und Montmorillonit aus wäßriger Lösung gemäß einer Freundlichschen Isotherme adsorbiert. Die adsorbierte Menge steigt mit steigender Temperatur, ist also durch eine Reaktion mit Aktivierungsschwelle bedingt. Nach der Adsorption setzt eine langsame Zersetzung der Tonminerale ein, in deren Verlauf lösliche SiO_2 und Al-Polyphosphat in der Lösung erscheinen. Al und SiO_2 werden in der Lösung im selben Verhältnis wie in den Mineralen gefunden. Durch diesen Zersetzungsprozeß verlieren die Minerale die Fähigkeit, weiterhin Polyphosphat adsorptiv zu binden.

Schrifttum

1) Haseman, J. F., E. H. Brown u. C. D. Whitt, Soil Science **70**, 257 (1950).
2) Low, Ph. F., u. C. A. Black, Soil Science **70**, 273 (1950).
3) Russel, G. C. u. Ph. F. Low, Soil Science **18**, 22 (1954).
4) van Wazer, J. R. u. E. Besmertnuk, J. Phys. Coll. Chem. **54**, 89 (1950).

Zur Klärung der Wechselstromelektroosmose VIII

*Von Z. László (Budapest)**)

Mit 2 Abbildungen und 1 Tabelle

(Eingegangen am 15. August 1956)

In einer früheren Arbeit (1) wurde ein einfacher Fall der Wechselstromelektroosmose behandelt, bei der das Diaphragma aus einer konischen Kapillare bestand und an den beiden Seiten des Diaphragmas sich gleichnamige Flüssigkeiten befanden. Die Einfachheit der Erscheinungen ermöglichte hier leicht eine Erklärung.

Nachfolgend soll nun die Deutung der Erscheinungen auf Lösung – Lösungsmittel-Flüssigkeitspaare, unter Einbeziehung von früheren (2), in Tab. 1 zusammengefaßten Versuchsergebnissen, erweitert werden.

Es ist bekannt, daß sich die DK des Wassers (3) und des Methylalkohols (4) in Gegenwart von Elektrolyten durch die Erhöhung der Ionenkonzentration vermindert. Für die übrigen Flüssigkeiten der Tab. 1 liegen – nach unserem Wissen – keine analogen Meßergebnisse vor, doch ist die Annahme, daß diese Flüssigkeiten ein gleichartiges Benehmen aufweisen, im Sinne der beim Wasser und Methylalkohol gegebenen Erklärung (3), gerechtfertigt. Aus der Ionenverteilung im Innern der Kapillare (Helmholtzsche Doppelschicht, diffuse Schicht)

Tabelle 1

Infolge der Wechselspannung steigt die der vorangeschriebenen Nummer entsprechende Flüssigkeit.

Flüssigkeitspaar		Diaphragma „G 3"			Diaphragma „G 4"		
Nr. 1	Nr. 2	$t = -78°$ C	$t = +20°$ C	$t = +55°$ C	$t = -78°$ C	$t = +20°$ C	$t = +55°$ C
KJ+Wasser	-Wasser.....		1—2	1—2		1—2	1—2
KJ+Azeton	-Azeton	2—1	1—2	1—2	1—2	1—2	1—2
KJ+Methylalkohol	-Methylalkohol .	2—1	2—1	1—2	2—1	1—2	1—2
KJ+Äthylalkohol	-Äthylalkohol ..	2—1	2—1	1—2	2—1	1—2	1—2
KJ+Isobutylalkohol	-Isobutylalkohol		2—1	2—1[1])		2—1	1—2[1])

*) Pozsonyi ut. 24, Budapest (Ungarn).
[1]) Bei 80° C.

und aus der erwähnten Wirkung der Ionenkonzentration auf die DK des Wassers errechneten Conway, Bockris und Ammar (5) auf Wasser bezogen die Änderung der DK im Inneren der Kapillare. Die Ergebnisse ihrer Rechnung sind in Abb. 1 wiedergegeben. Man darf wohl annehmen, daß die Errechnung dieser Werte, auf die übrigen Flüssigkeiten der Tab. 1 bezogen, analoge Resultate ergeben würde, doch müssen die Ergebnisse der erwähnten Autoren etwas ergänzt werden.

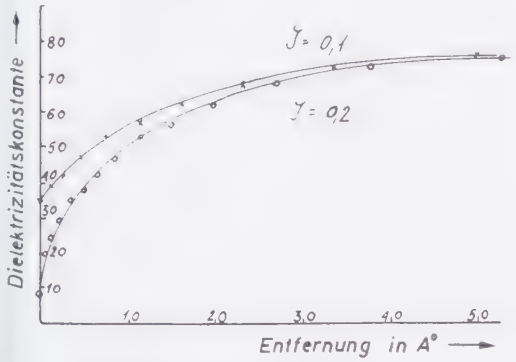


Abb. 1. Die Änderung der DK in der diffusen Schicht, im Falle einer wässerigen Lösung, bei 0,01 Grammionen/l und 0,1 und 0,2 V elektrokinetisches Potential. Die Entfernung von der Helmholtzschen Doppelschicht ist in Å gemessen. (Nach Conway u. Mitarb.)

Auf der Innenwand der Kapillare sitzt eine fest adsorbierte Ionenschicht (Schicht 1), darüber eine Ionenschicht (Schicht 2) mit entgegengesetzt aufgeladenen Ionen, während in einer Schicht 3 beiderlei geladene Ionen ungefähr mit gleicher Zahl vertreten sind. Zur leichteren Übersicht sollen die einzelnen Schichten nachfolgend gesondert behandelt werden, obwohl in Wirklichkeit zwischen diesen Schichten keine scharfe Grenze gezogen werden darf. Die Ionenkonzentration ist wegen Adsorption in der Schicht 1 am höchsten. Die in der Schicht 2 befindlichen Ionen werden einerseits von den Ionen der Schicht 1 angezogen, anderseits stoßen sie sich gegenseitig ab. Deshalb ist die Ionenkonzentration an der Schichtgrenze höher als im übrigen Teil der Schicht. Infolge der gegenseitigen Abstoßung ist die Konzentration niedriger als in der Schicht 1, ja sogar als in der Schicht 3, weil sich in dieser Schicht die Ionen gegenseitig anziehen. Diese Konzentrationsverteilung verursacht, daß die niedrigsten Werte der DK in der Schicht 1, der höchste jedoch in Schicht 2 – nicht an der Grenze, sondern im übrigen Teil der Schicht zugeordnet werden muß. Im Sinne dieser Erwägungen müssen die Befunde von Conway, Bockris und Ammar bezüglich der DK der Schichten 1 und 2 so ergänzt werden, daß in der Schicht 3 eine Verminderung der DK im Verhältnis zur maximalen DK der Schicht 2 eintritt, falls zwischen den Schichten 2 und 3 ein scharfer Übergang anzunehmen wäre.

Wie gesagt, handelt es sich aber nicht um scharfe Schichtgrenzen. Das Ineinandergreifen und Übergehen der Zonen ineinander hängt dabei von der Temperatur und von der Art des Lösungsmittels ab. Bei höheren Temperaturen verwischt sich der Übergang zwischen den Schichten 2 und 3 wegen der Wärmebewegung der Ionen stärker, während bei niedrigeren Temperaturen (—78° C) eine schärfere Grenze entsteht. Fernerhin trennen sich die Schichten 2 und 3 schärfer bei solchen Lösungsmitteln, deren Moleküle infolge einer größeren Assoziationsbereitschaft eine größere Ordnung aufweisen. Bei höheren Temperaturen oder bei weniger assoziierten Flüssigkeiten verläuft deshalb die DK im Inneren der Kapillare von der Kapillarenwand nach dem Inneren zu monoton steigend, während bei niedrigeren Temperaturen oder bei stärker assoziierten Flüssigkeiten in der Schicht 2 ein DK-Maximum zustande kommt.

Wenn sich nun an der einen Seite des Diaphragmas ein Lösungsmittel und an der anderen eine Lösung befindet – und das ist unser jetziger Fall –, dann gestaltet sich die Doppelschicht im Sinne der Abb. 2, bei der die einzelnen Schichten durch eingezeichnete Linien schematisch scharf getrennt sind, um eine prägnantere Darlegung zu erzielen. Wegen der räumlichen Verteilung der einzelnen Schichten besitzt der DK-Gradient bei den Schichtgrenzen eine in die Kapillarenachse gerichtete Komponente. Im elektrischen Feld wirkt also eine Kraft entlang der Kapillarenachse, und zwar von der Flüssigkeit mit einer größeren DK nach derjenigen mit einer kleineren DK zu. An der Grenze der Schichten 1 und 2 ist diese Kraft ($\mathfrak{K}_1$) nach der Lösung, während an der Grenze der Schichten 2 und 3 ($\mathfrak{K}_2$) nach dem Lösungsmittel gerichtet. Demzufolge hängt die Richtung der elektroosmotischen Strömung davon ab, ob $\mathfrak{K}_1$ oder $\mathfrak{K}_2$ größer ist. Da an der Grenze der Schichten 1 und 2 wegen der großen Ladungsdichte der DK-Gradient nicht sehr steil ist, kann der DK-Gradient an der Grenze der Schichten 2 und 3 mit Wahl geeigneter Bedingungen – z. B. niedrige Temperatur und assoziationsfähiges Lösungs-

mittel – dermaßen gestaltet werden, daß er größer wird als der DK-Gradient an der Grenze der Schichten 1 und 2, womit gleichzeitig auch $\Re_2$ größer wird als $\Re_1$.

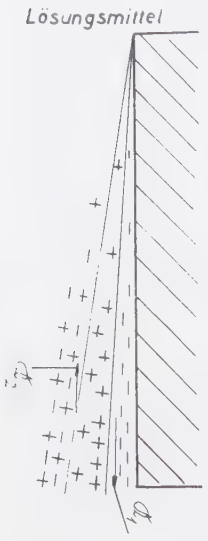


Abb. 2. Die Verteilung der Ionen an der Diaphragma-Flüssigkeitsgrenze im Falle eines Lösung – Lösungsmittel - Flüssigkeitspaares. Die Pfeile zeigen die Richtung der im Wechselfeld auftretenden Kräfte an

Mit diesen Überlegungen läßt sich nun eine Deutung der Experimente versuchen:

Das besagt, auf die Versuchsergebnisse der Tab. 1 bei 20° C bezogen, daß im Falle des Diaphragmas „G 3" und für weniger assoziierte Lösungsmittel, wie Azeton und Wasser, sich die Grenze zwischen den Schichten 2 und 3 verwischt, wodurch im Wechselfeld die Lösung emporsteigen wird. Bei den übrigen, stärker assoziierten Flüssigkeiten, entsteht eine schärfere Grenze zwischen den Schichten 2 und 3, was das Emporsteigen des Lösungsmittels unter der Einwirkung eines elektrischen Feldes verursacht. Beim „G 4"-Diaphragma strömt dagegen im Falle von Methyl- und Äthylalkohol das Lösungsmittel zur Lösung hinüber, wobei allerdings beachtet werden muß, daß eine Spannung von 4000–5000 V in den Kapillaren eine ziemlich starke Erhitzung bewirkt und sich die Grenze zwischen den Schichten 2 und 3 verwischt. Zur Unterstützung dieser Annahme soll erwähnt werden, daß bei 0° C, im Falle eines KJ+Äthylalkohol-Äthylalkohol-Flüssigkeitspaares und „G 4"-Diaphragmas, nach Anlegen von 1500 V das Lösungsmittel, während nach Anlegen von 5000 V die Lösung emporstieg. Beim stark assoziierten und gut isolierenden Isobutylalkohol ist die Wärmeentwicklung im Falle eines „G 4"-Diaphragmas ziemlich klein, so daß sich die Schichten 2 und 3 gut ausbilden können, was im weiteren die Emporhebung des Lösungsmittels zur Folge hat.

Bei höheren Temperaturen (55° bzw. 80° C) verwischt sich die Grenze zwischen den Schichten 2 und 3, womit eine Hinüberströmung des Lösungsmittels zur Lösung zustande kommt. Ausnahme bildet der Isobutylalkohol, bei welchem sich im Falle des „G 3"-Diaphragmas, wegen der stark geordneten Molekeln, das Lösungsmittel emporhebt: während im Falle des „G 4"-Diaphragmas zufolge einer stärkeren Erhitzung in den Kapillaren und einer stärkeren Verwaschung der Schichtengrenze die Lösung emporsteigt.

Anders steht es bei niedrigen Temperaturen (—78° C), wo zwischen den Schichten 2 und 3 eine scharf ausgebildete Grenze vorhanden ist, so daß unter der Wirkung eines elektrischen Feldes die Lösung zum Lösungsmittel hinüberströmt. Eine Ausnahme bildet hier das Azeton, welches eine unbedeutende Assoziation aufweist, weswegen beim „G 4"-Diaphragma, infolge einer stärkeren Erhitzung, die Lösung emporsteigt.

Schließlich sei noch erwähnt, daß die Konzentrationsänderung entlang der Kapillarenachse in dieser Richtung ebenfalls einen DK-Gradient hervorruft, welcher aber wegen der Kapillarenlänge und der kleinen Konzentrationsdifferenz, neben den vorerwähnten DK-Gradienten, vernachlässigbar ist. Dies erklärt, warum die sich aus dem Ionenkonzentrationsunterschied der an den beiden Seiten des Diaphragmas befindlichen Flüssigkeiten ergebende ponderomotorische Kraft gleichfalls vernachlässigbar ist. Man kann daher nicht allgemein behaupten, daß unter der Wirkung eines elektrischen Feldes immer die Flüssigkeit mit der größeren DK – im gegebenen Fall das Lösungsmittel – zur Flüssigkeit mit einer kleineren DK hinüberströmt.

Zusammenfassung

Es wurde versucht, die Erscheinungen für jenen Fall der Elektroosmose im Wechselfeld zu deuten, in der auf der einen Seite des Diaphragmas eine Lösung, an der anderen ein Lösungsmittel zugegen ist. Die Strömung der Flüssigkeiten wird aufgefaßt als erzeugt durch eine ponderomotorische Kraft, die daher rührt, daß in den Kapillaren ein DK-Gradient zustandekommt, der eine in die Kapillarenachse gerichtete Komponente besitzt. Die Ausbildung dieses DK-Gradienten wird durch die Helmholtzsche Doppelschicht (diffuse Schicht) und die Änderung der DK eines Elektrolyten mit der Ionenkonzentration hervorgerufen.

Schrifttum

1) László, Z., Kolloid-Z. **145**, 151 (1956).
2) László, Z., Kolloid-Z. **141**, 4 (1955); **141**, 192 (1955).
3) Sack, H., Physik. Z. **27**, 206 (1926); **28**, 199 (1927). G. Fischer u. W. D. Schaffeld, Ann. d. Phys. **25**, 450 (1936). J. B. Hasted, D. M. Ritson u. C. H. Collie, J. Chem. Phys. **16**, 1 (1948). G. H. Haggis, J. B. Hasted u. T. J. Buchanan, J. Chem. Phys. **20**, 1452 (1952).
4) Lane, J. A., u. J. A. Saxton, Proc. Roy. Soc. London, **214** A, 531 (1952).
5) Conway, B. E., J. OM. Bockris u. I. A. Ammar, Trans. Faraday Soc. **47**, 456 (1951).

Aus dem Karolinen-Kinderspital der Stadt Wien (Österreich)

Untersuchung über die Bewegung der Teilchen im Stagogramm und Influenzstagogramm

Von Alphons Solé

Mit 16 Abbildungen

(Eingegangen am 25. April 1956)

Physikalisch gesehen stellt jedes Stagogramm ursprünglich einen auf einer flachen glatten Glasunterlage aufsitzenden Tropfen dar. Von der Seite betrachtet hat dieser halbkugelige Gestalt, in der Aufsicht im idealen Falle eine kreisrunde Zirkumferenz.

In früheren Untersuchungen konnten wir feststellen, daß es im Stagogramm reiner Kolloidlösungen sowie im Influenzstagogramm, d. h. in Tropfen der Lösungen von Kristalloiden im kolloiden Milieu zur Ansammlung der Hauptmasse des Kolloids in den Randpartien des Stagogramms im Laufe der Verdunstung kommt. Wir schlossen aus dieser Beobachtung, daß die kolloiden Teilchen im Laufe der Verdunstung zentrifugal wandern. Wir gingen nun dieser Erscheinung weiter nach, um zu ergründen, ob es sich dabei um ein spezifisches Verhalten der Kolloide handelt oder nicht.

Die Bewegung der kolloiden Teilchen einer echten kolloiden Lösung sind mit unseren derzeitigen optischen Hilfsmitteln nicht wahrnehmbar. Wir waren daher gezwungen, mit solchen Lösungen zu operieren, deren Teilchen bei stärkerer Vergrößerung im Mikroskop noch sichtbar waren, die aber als solche noch durchaus als kolloide Lösungen imponierten.

Das Elektrokollargol (Elektrokollargol konz. 0,6% Ag, Fa. Heyden) erfüllt diese Bedingung. Setzt man einen Tropfen dieser Lösung nach der üblichen stagoskopischen Methode, d. h. mittels einer (1 mm im Durchmesser) Platinöse auf ein großes planes Deckgläschen und betrachtet unter dem Mikroskop den Verlauf der Verdunstung, so kann man sehr deutlich die Bewegung der kolloiden Teilchen verfolgen. Während diese sofort nach dem Aufsetzen des Tropfens nur die Molekularbewegung zeigen, werden sie fast unmittelbar darauf von einem zentrifugalen Impuls erfaßt, der sie vom Zentrum des Tropfens radiär ausstrahlend mit großer Intensität zur Peripherie des Tropfens treibt. Dort sammeln sie sich an, so daß sich schon nach kurzer Zeit ein immer dichter werdender Randwall entwickelt. Dabei ist zu beachten, daß diese Erscheinungen bereits eintreten, ehe es am Rande des Tropfens zu Austrocknungsvorgängen kommt, eine Tatsache, die man aus der lebhaften molekularen Bewegung der am Randring versammelten Teilchen feststellen kann.

Es fällt ferner auf, daß die Bewegung der Teilchen in den verschiedenen Höhenschichten des Tropfens eine verschieden große ist. Am lebhaftesten wandern die Teilchen der obersten Schichten des Tropfens peripherwärts, am geringsten bzw. fast gar nicht die der untersten. Dort unmittelbar auf der Glasunterlage sieht man auch einen schwachen Belag aus unbeweglich gewordenen Teilchen.

Schreitet die Verdunstung fort, so sammeln sich immer mehr Teilchen am Rande des Tropfens an und bilden so schließlich den charakteristischen Randwall. Dabei kann man feststellen, daß die Wanderung der Teilchen mit zunehmender Verdunstung immer schneller wird. Zu gleicher Zeit retrahiert sich die Flüssigkeit vom Randwall zentralwärts, wobei es durch die Retraktionspausen zu rhythmischen Verdunstungswellen des Stagogramms kommt. Denn der jeweilige Tropfenrand (d. h. Flüssigkeitsrand) übernimmt die Funktion des ursprünglichen und bildet daher einen Sammelplatz der zentrifugal wandernden Teilchen und damit einen rudimentären Randwall, der naturgemäß immer schmaler und unregelmäßiger wird, je mehr sich der Flüssigkeitsrand zum Zentrum hin bewegt. Doch wird das Material an Partikel dieser rhythmischen Wellen nicht nur durch die peripher wandernden Teilchen gestellt, sondern auch von den bereits am Boden des Tropfens abgesetzten Partikel. Diese werden durch die sich retrahierende Flüssigkeit z. T. mitgerissen und bei jedem Stillstand wieder abgesetzt. In einer verdünnten Elektrokollargollösung kommen diese bereits a. a. O. beschriebenen rhythmischen Wellen im Zentrum des Stagogramms sehr schön zur Darstellung, ganz besonders dann, wenn man den Tropfen ein wenig die Form einer Ellipse gibt. Fördernd wirkt auch der Zusatz eines Fremdkörpers.

Ganz die gleichen Beobachtungen kann man auch an einer sehr dispersen Cholesterinemulsion in Wasser machen.

Die Technik der Herstellung solcher Cholesterinemulsionen besteht darin, in warmes Aqua dest. mittels einer Injektionsspritze allmählich eine gesättigte Cholesterinlösung in Azeton in solchen Mengen einzuspritzen, daß es nicht zur groben Ausflockung des Cholesterins kommt. Auf einer elektrisch geheizten Platte wird die Emulsion – unter stetigem Rühren mittels eines Glasstabes – dauernd erhitzt, so daß das Azeton abdampft und das Cholesterin sich fein verteilt. Schließlich kann man bei einiger Geduld und Übung sehr schöne stabile Cholesterinemulsionen erhalten, die nach Filtration und Aufbewahrung im Eisschrank monatelang haltbar sind.

Diese Versuche lassen es wahrscheinlich erscheinen, daß es auch bei den kolloiden Lösungen, deren Teilchen nicht sichtbar gemacht werden können, zu den gleichen Erscheinungen kommt, d. h., daß auch die Teilchen dieser Lösungen (demnach Gummi, Stärke, Gelatine, Albumin usw.) bei der Verdunstung des Tropfens die soeben beschriebene zentrifugale Wanderung vor allem in den oberflächlichen Tropfenschichten bei der Verdunstung genau so ausführen wie jene des Elektrokollargols bzw. des Cholesterins, und daß die schließlichen Endergebnisse, d. h. die Entstehung des Randwalls, auch die gleichen Ursachen haben.

Es erhob sich nun die Frage, worauf diese zentrifugale Wanderung der kleinsten Teilchen im verdunstenden Tropfen zurückzuführen sei. Es war von vornherein klar, daß der maßgebliche Faktor mit größter Wahrscheinlichkeit in der Verdunstung gesucht werden mußte. Daneben waren jedoch noch, wie a. a. O. bereits erörtert wurde, die Oberflächenspannung und die Adhäsion zu berücksichtigen. Die Schwerkraft hat keinen Einfluß, da man die gleichen Ergebnisse auch im abwärts hängenden Tropfen erzielen kann.

Betrachtet man einen großen (d. h. nicht mit der Öse, sondern mit der Pipette gesetzten) Elektrokollargol- oder Cholesterinemulsiontropfen auf seiner Glasunterlage von der Seite, so sieht man sehr deutlich, daß in den ersten Stadien der Verdunstung der Durchmesser des Tropfens unverändert bleibt, seine Höhe jedoch zusehends abnimmt. Der Tropfen verdunstet demnach von seiner Kuppe her. Er wird auf diese Weise immer flacher und flacher. Erst wenn er schon ganz flach ist, kommt es zur Austrocknung vom Rande her und unmittelbar darauf zur vollständigen Verdunstung des Zentrums.

Es erschien im Bereich der Möglichkeit, daß die zentrifugale Wanderung der Teilchen durch diese Art der Verdunstung bedingt sein könnte, d. h., daß die in den oberen und zentralen Partien des Tropfens befindlichen Teilchen durch die gerade an dieser Stelle besonders intensive Verdunstung des Mediums gezwungen waren, an die Peripherie zu wandern. Diese Annahme konnte durch einige Experimente als richtig erwiesen werden.

1. Daß die Verdunstung die Ursache der Teilchenbewegung ist, konnte dadurch nachgewiesen werden, daß wir den Elektrokollargoltropfen in eine feuchte Kammer einschlossen und auf diese Weise die Verdunstung vollkommen verhinderten. Die mikroskopische Betrachtung zeigt, daß in diesem Falle nur mehr eine Molekularbewegung der Teilchen zu beobachten ist, während keinerlei zentrifugale Bewegung mehr stattfindet. Es kommt daher nicht zur Entwicklung eines Randwalles.

2. Daß die Kuppenverdunstung die Ursache der zentrifugalen Bewegung der Teilchen ist, konnte dadurch nachgewiesen werden, daß eine Versuchsanordnung getroffen wurde, in der die Kuppenverdunstung verhindert, die Verdunstung vom Tropfenrande jedoch ermöglicht wurde.

Dies wurde dadurch erreicht, daß auf einem Objektträger zwei dünne Etiketten aufgeklebt wurden und in dem von ihren Rändern begrenzten Zwischenraum der Elektrokollargoltropfen gesetzt wurde. Sodann wurde ein großes Deckglas darübergelegt. Der Tropfen haftet nunmehr an der Unterfläche des Deckglases und der Oberfläche des Objektträgers. Eine Verdunstung von seiner Kuppe her ist unmöglich, dagegen kann eine solche von den Seiten her erfolgen. Man muß bei dieser Anordnung darauf achten, daß die Etiketten gerade so dick gewählt werden, daß der Tropfen nicht zu sehr gequetscht wird, daß er aber anderseits nicht in der Lage ist, sich bei zunehmender Verdunstung vom Deckglas bzw. vom Objektträger zu lösen und auf diese Weise in zwei Tropfen zu desintegrieren.

Bei richtiger Versuchsanordnung kann man feststellen, daß es nunmehr nicht zu einer zentrifugalen, sondern zu einer zentripetalen Wanderung der Teilchen kommt. Die Abb. 1 und 2 illustrieren die Ergebnisse. Während die Abb. 1 das Stagogramm eines frei verdunsteten Elektrokollargoltropfens darstellt und den mächtigen Randwall erkennen läßt, sehen wir in Abb. 2 das Ergebnis des beschriebenen seitlichen Verdunstungsversuches: in mehreren Verdunstungswellen haben sich die Teilchen abgelagert, wobei es zentralwärts zu immer dichteren Ablagerungen kommt. Die größte Masse des Elektrokollargols hat sich jedoch im Zentrum abgesetzt. Durch die Verhinderung der Kuppenverdunstung ist es demnach zu einer völligen Umkehr der Teilchenwanderung gekommen.

Damit ist der Mechanismus der Teilchenwanderung im Stagogramm klargestellt; denn wir glauben uns berechtigt, diese Ver-

hältnisse, die wir durch das Studium der sichtbaren Elektrokollargolteilchen beschreiben konnten, auch auf die übrigen kolloiden Lösungen übertragen zu dürfen, zumal wir in entsprechenden Versuchen das Verhalten eines Gummi- bzw. Gelatinetropfens in den beiden obigen Anordnungen dem des Elektrokollargols vollkommen analog fanden. Wir können daher mit Fug und Recht behaupten, daß die mit unseren heutigen optischen Mitteln nicht sichtbar zu machenden Teilchen einer Gummi-, Gelatine-, Albumin- usw. Lösung im Stagogramm in der beschriebenen Weise zentrifugal wandern, ein Verhalten, das seine Ursache in der Kuppenverdunstung des Tropfens hat.

An dieser Stelle unserer Untersuchung erhob sich eine weitere Frage. Wir konnten seinerzeit feststellen, daß 1%ige wäßrige Lösungen vieler Salze im Stagogramm ein den reinen Kolloidlösungen völlig entgegengesetztes Verhalten zeigen. Setzt man z. B. einen Tropfen einer 1%igen wäßrigen NaCl-Lösung auf ein Deckglas und beobachtet unter dem Mikroskop seine Verdunstung, so sieht man, daß sich der Tropfen unter ungleichmäßigen und vielfach abrupten Retraktionen seines Randes immer mehr verkleinert, bis er schließlich bis auf ein Geringes seines ursprünglichen Umfanges zusammengeschrumpft ist. Erst dann kommt es zur Kristallisation und zur Ausbildung einiger größerer Kochsalzkristalle (Abb. 3). Man hat demnach den Eindruck, als würden die Teilchen der Lösung eines Kristalloids im Gegensatz zu jenen eines Kolloids im Laufe der Verdunstung des Lösungsmittels zentripetal wandern. Wir versuchten, die Sachlage auf experimentellem Wege zu klären.

1. konnte festgestellt werden, daß alle Salze, die sich so verhalten wie das Kochsalz, d. h. erst nach Schrumpfung des Tropfens auf einen Bruchteil eines ursprünglichen Umfanges auskristallisieren, eine sehr große Wasserlöslichkeit besitzen.

Prozentuelle Löslichkeit im Wasser (20°)

$NaCl$	35,85
$NaNO_3$	88,00
$BaCl_2 \cdot 2H_2O$	35,70
KBr	65,60
KCl	34,35
NH_4NO_3	187,7
$(NH_4)_2CO_3 \cdot H_2O$	~100,0 (15°)

und viele andere.

Eine Sonderstellung nimmt das Stagogramm des Harnstoffes ein. Sowohl eine 1%ige als auch eine höhere Harnstofflösung (bis 20%) zeigt keinerlei Retraktion des Tropfens. Ist die Verdunstung genügend fortgeschritten, so kommt es schlagartig zur Auskristallisierung des ganzen Tropfens. Es hat demnach keinerlei Wanderung der Teilchen stattgefunden.

Es wurde allerdings beobachtet, daß das beschriebene Verhalten nur dann in vollkommener Weise eintrat, wenn die Unterlage, d. h. das Deckglas vollkommen sauber und glatt war, demnach der Retraktion des Tropfens den geringsten Widerstand entgegensetzte.

2. Dies führte uns dazu, den Einfluß der Adhäsion näher zu untersuchen. Benützt man als Unterlage eine angerauhte Glasfläche, so wird die Adhäsion des Tropfens an die Unterlage so erhöht, daß die Oberflächenspannung nicht mehr imstande ist, den Tropfen zu retrahieren. Die Folge davon ist, daß die Zirkumferenz des Tropfens unverändert bleibt und daß die 1%ige Kochsalzlösung nunmehr hauptsächlich am Rande auskristallisiert.

Die gleiche Erscheinung tritt ein, wenn man auf der üblichen glatten Unterlage einen großen Tropfen des leicht wasserlöslichen Salzes möglichst weit ausbreitet (aber nicht so weit, daß er sich bei der Verdunstung aufsplittert). Auch in diesem Falle ist die Adhäsion der Oberflächenspannung so weit überlegen, daß es zur Eintrocknung des Tropfens unter Beibehaltung seiner ursprünglichen Zirkumferenz kommt.

3. Es wurde nun das Stagogramm von wäßrigen Lösungen solcher Salze untersucht, die mäßig oder schwer im Wasser löslich sind. Verwendet wurden 1%ige bzw. gesättigte Lösungen (wenn niedriger als 1%). Die Tropfen dieser Salzlösungen verhielten sich anders als jene der leicht wasserlöslichen Salze. Sie zeigten keine Schrumpfung, sondern behielten ihre ursprüngliche Zirkumferenz bei. Nach starker Abflachung des Tropfens durch die Verdunstung kommt es nunmehr entlang des Tropfenrandes zur Kristallisation des Salzes, wobei der Großteil der gelösten Substanz an dieser Stelle zur Ausscheidung gelangt (s. Abb. 4 und 5).

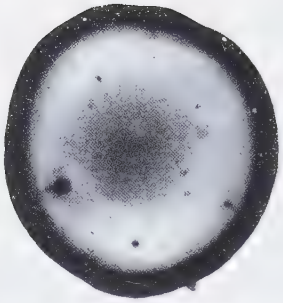
So verhalten sich z. B. folgende Salze:

Prozentuelle Löslichkeit im Wasser

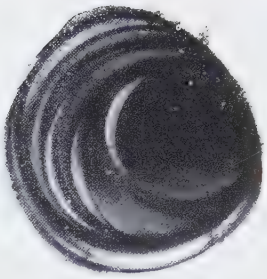
Ammoniumoxalat	2,22 (0°)
Lithiumkarbonat .	1,328 (20°)
Silberbromat	0,166 (25°)
Natriumfluorid ..	4,0 (15°)
Pikrinsäure	1,2 (20°)
Theophyllin	0,44 (15°)

und viele andere.

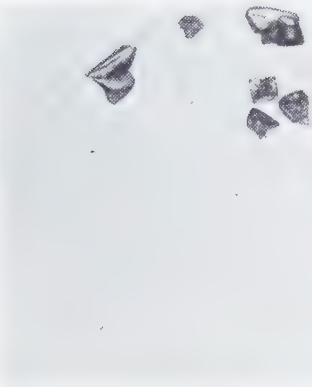
Salze, deren Löslichkeit eine mittlere ist, verhalten sich dementsprechend in der Ausbildung ihres Stagogramms.



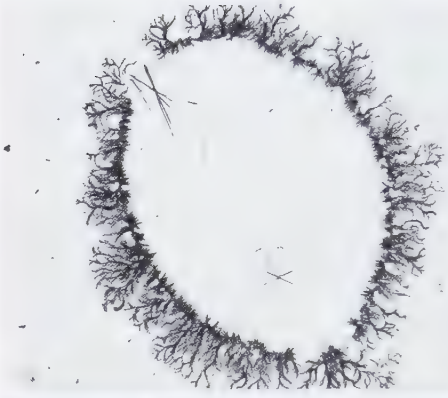
1



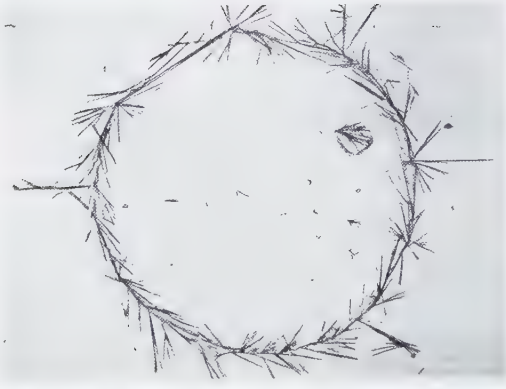
2



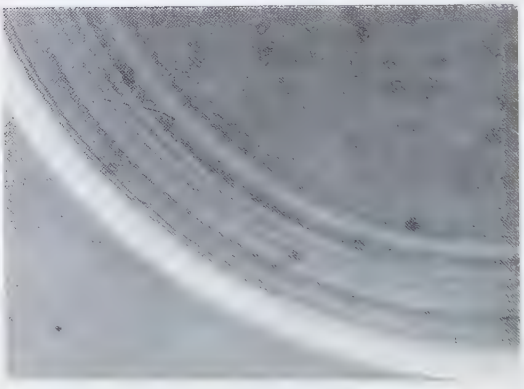
3



4



5



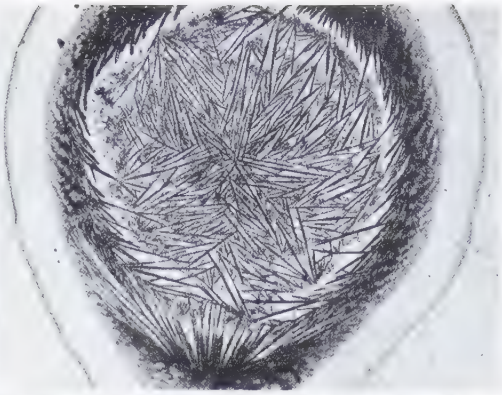
6

7

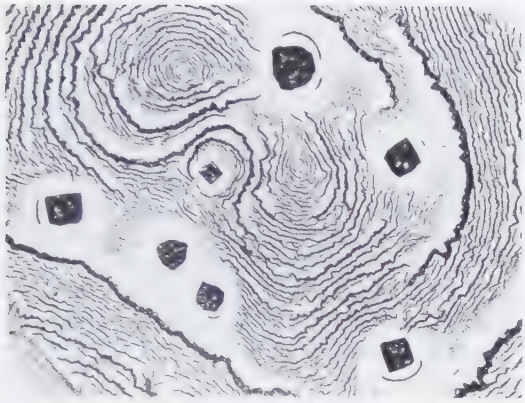
8

Abb. 1—8:
1. Stagogramm der conc. Elektrokollargollösung. Randwall. 2. Elektrokollargol. Peripherer Verdunstungsversuch. 3. Stagogramm der 1%igen wäßrigen Kochsalzlösung. 4. Stagogramm der ges. Lösung des Theophyllins in Wasser. 5. Stagogramm der 1%igen wäßrigen Lösung des Ammon. oxal. 6. Stagogramm des dialysierten menschlichen Serums. Randpartie mit rhythmischen Wellen. Phasenkontrastverfahren. Obj. 10, Okul. 8. 7. Stagogramm der 0,5%igen wäßrigen Lösung von Gelatine. Randpartie des großen Tropfens mit rhythmischen Wellen. 8. Stagogramm einer 5%igen Gummi-arabicum-Lösung im großen Tropfen. Ausschnitt der Randpartie mit rhythmischen Wellen

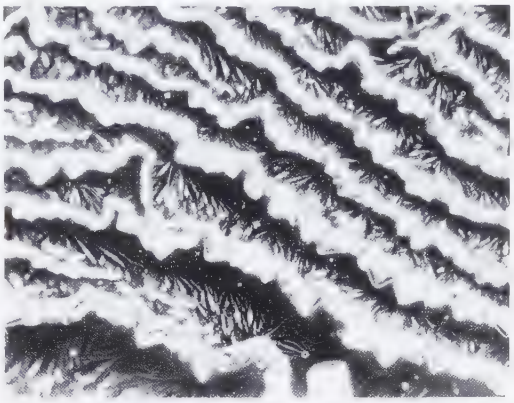
9



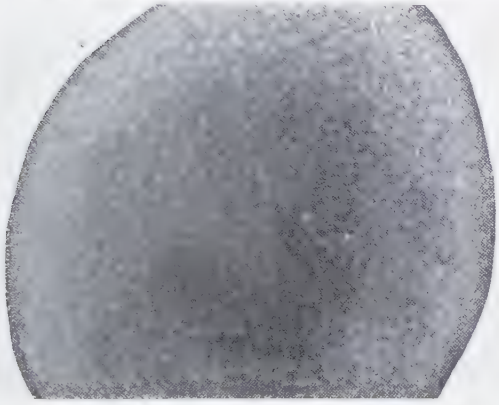
10



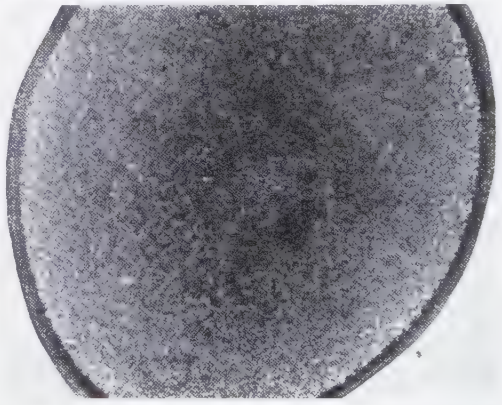
11



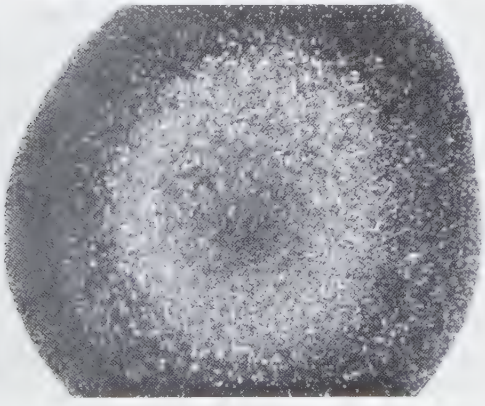
12



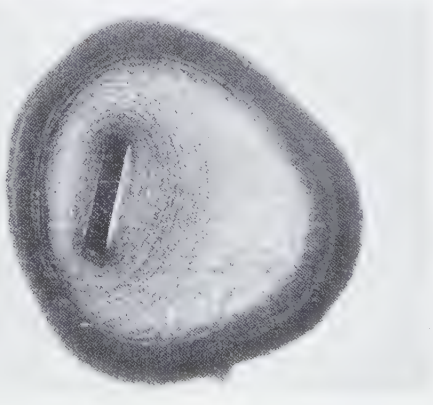
13



14



15



16

Abb. 9—16:
9. Stagogramm von dialysiertem Menschenserum mit Fremdkörper. Phasenkontrastverfahren. Obj. 10, Okul. 8. 10. Influenzstagogramm (2,5% Gummi-arabicum-Gehalt) der 0,5%igen wäßrigen Lösung des Ammoniumoxalates. 11. Influenzstagogramm (0,1% Gummi-arabicum-Gehalt) der 1%igen wäßrigen Lösung des Kochsalzes. 12. Mit Enoptral-Phasenkontrast-Verfahren dargestellte vergrößerte Partie (Obj. 20, Okul. 8) der Abb. 11. 13. Gewaschene Menschenerythrozyten in isoton. Glukoselösung. Stagogramm. Beginn der Randwallbildung. 14. Gewaschene Menschenerythrozyten in isoton. Glukoselösung. Stagogramm wie in Abb. 13 eine Minute später. Randwall bedeutend angewachsen. 15. Gewaschene Menschenerythrozyten in isoton. Glukoselösung. Stagogramm wie in Abb. 13. Ende der Verdunstung. Mächtige Randwallbildung aus Erythrozyten. 16. Gewaschene Merschenerythrozyten in isoton. Glukoselösung. Rhythmische Wellenbildung um Fremdkörper

4. Untersucht man die Stagogramme einer hochkonzentrierten Lösung eines der oben genannten leicht wasserlöslichen Salze, so kann man feststellen, daß es auch bei diesen nach kurzer Verdunstung zur Ausscheidung der Kristalle am Rande des ursprünglichen Tropfens kommt.

5. Zusatz eines Kolloids zur Lösung eines leicht wasserlöslichen Salzes in mäßiger Konzentration verhindert die Schrumpfung des Tropfens und bedingt die charakteristischen von uns seinerzeit beschriebenen Influenzstagogramme mit Ausbreitung der Kristallisation über den ganzen Bereich des ursprünglichen Tropfens (s. Abb. 11). Dagegen ist ein Kolloidzusatz zu den Lösungen der schwer löslichen Salze meist ohne oder nur von geringem Einfluß.

6. Verhindert man die Kuppenverdunstung durch die oben beschriebene Versuchsanordnung, so kommt es sowohl bei den leicht als auch bei den schwer wasserlöslichen Salzen zur zentralen Kristallisation.

7. Werden statt der 1%igen bzw. gesättigten Lösungen der schwer wasserlöslichen Salze verdünnte Lösungen zur Herstellung der Stagogramme verwendet, so kommt es mit zunehmender Verdünnung zu immer stärker werdender Retraktion und Schrumpfung des Tropfens. In diesem Schrumpfungsrest kommt es aber wieder am Rande zur Kristallisation.

Die angeführten Untersuchungen gestatten die folgenden Schlußfolgerungen:

Auch die Ionen der Lösungen von Kristalloiden wandern bei der Verdunstung des Stagogramms zentrifugal. Es kommt aber nur dann zur Abscheidung der Kristalle am ursprünglichen Tropfenrand (d. h. zu jener Erscheinung, die dem Kolloidrand entspricht), wenn dies durch die Sättigung der Lösung am Tropfenrande erzwungen wird oder durch ein mechanisches Hindernis die Adhäsion des Tropfens im Verhältnis zu seiner Oberflächenspannung beträchtlich anwächst. Ist die Konzentration des Salzes am Tropfenrande eine zur Kristallisation ungenügende, so tritt Retraktion und Schrumpfung des Tropfens auf, und zwar so lange, bis die zur Kristallisation nötige Sättigung des Schrumpfungsrestes erreicht ist. Die Teilchen der Kolloide und Kristalloide verhalten sich demnach in ihrer durch die Verdunstung bedingten Wanderung prinzipiell völlig gleichartig.

Eine weitere Folgerung aus der Untersuchung besagt, daß es im Laufe der normalen Verdunstung eines auf einer planen und glatten Unterlage aufsitzenden Tropfens zu Konzentrationsänderungen kommt, und zwar wird die Konzentration der Teilchen, seien diese nun Ionen oder kolloide Partikelchen, am Rande des Tropfens ansteigen. Bei nicht schrumpfenden Tropfen, wie sie bei kolloiden Lösungen, Influenzstagogrammen und hoch konzentrierten Lösungen schwer wasserlöslicher Salze gegeben sind, sind daher beträchtliche Konzentrationsdifferenzen zwischen Tropfenrand und Tropfenmitte im Laufe der Verdunstung zu erwarten. Nach Eintrocknung des Tropfens sind sie evident, da sie sichtbar in Erscheinung treten. (Die Untersuchungen über diese Frage werden fortgeführt.)

Die rhythmischen Wellen reiner Kolloidlösungen: Während der Randwall einer konz. Elektrokollargollösung im fertigen Stagogramm einheitlich erscheint und die Verdunstungswellen im Zentrum nur wenig in Erscheinung treten, kann man bei den Stagogrammen reiner Kolloidlösungen eine prächtige Rhythmik – vor allem am Rande – beobachten. Abb. 6 zeigt das Stagogramm eines salzfrei dialysierten menschlichen Serums mit sehr schönen rhythmischen Wellen, Abb. 7 die Randpartie eines großen Tropfens einer 0,5% wäßrigen Gelatinelösung und Abb. 8 einer 5%igen Gummi-arab.-Lösung.

Beobachtet man das Entstehen dieser Wellen unter dem Mikroskop (am besten im Phasenkontrast- bzw. im Enoptralverfahren), so sieht man, wie sich nach Abtrocknung des äußeren Randwalles die Flüssigkeit im Laufe der fortschreitenden Verdunstung zentralwärts zurückzieht. Sie tut dies im Gegensatz zur meist abrupten Retraktion in den Tropfen der 1%igen Lösungen leicht wasserlöslicher Salze in sanften Schüben, die aber durch deutliche kleinere und größere Stillstände unterbrochen wird. Jeder dieser Stillstände bedingt eine Welle, d. h. die Ablagerung einer mehr oder minder großen Menge des Kolloids. Da die Menge des Kolloids auf diese Weise immer geringer wird, verlieren auch zentralwärts die Wellen immer mehr an Intensität und Deutlichkeit.

Wird die Rhythmik der Verdunstung im reinen Kolloidstagogramm durch einen Fremdkörper gestört, dann entstehen Bilder wie in Abb. 9, wo ein Kupferspan in einen Tropfen dialysierten menschlichen Serums eingelagert ist. (Über den Einfluß von Fremdkörpern auf das Influenzstagogramm s. Lit. Nr. 3.)

Die rhythmischen Kristallwellen des Influenzstagogramms: Die Bedeu-

tung der rhythmischen Wellen der Kolloidlösungen für die Entstehung der rhythmischen Kristallisation des Influenzstagogramms wurde bereits a. a. O. (Lit. Nr. 3) erörtert. Hier sei noch im Zusammenhang mit dem Gesagten darauf hingewiesen, daß es in jedem Influenzstagogramm zu einer partiellen Entmischung der kolloiden und kristalloiden Bestandteile der Lösung kommt. In jedem Falle entwickelt sich ein mehr oder minder breiter reiner Kolloid-Randwall, dessen Breite dem Kolloidgehalt der Lösung proportional ist, vorausgesetzt, daß die Tropfen des Stagogramms gleich groß sind. Ganz besonders schön tritt dieser Kolloid-Randwall bei hohem Kolloidgehalt der Lösung in Erscheinung (Abb. 10). Erst im Anschluß an ihn kommt es dann zur Ablagerung der Kristallisationen des Salzes, die jedoch, wie bereits ausführlich dargestellt, durch den Gehalt an Kolloid auch der zentralen Partien des Stagogramms in ihrer Tracht wesentlich beeinflußt sind.

Während Abb. 11 eine Übersicht des Influenzstagogramms des Kochsalzes (5 ccm 1%ige Kochsalzlösung + 0,1 ccm 5%iger Gummi-arab.-Lösung) mit seinen rhythmischen isohypsenähnlichen Kristallwellen wiedergibt, ist in Abb. 12 ein Teil dieser Wellen in stärkerer Vergrößerung mittels der Anoptraloptik zur Darstellung gebracht. Man sieht deutlich, wie sich die Rhythmik der Kristallisationen auch zwischen den großen Kristallwellen noch bis in die feinsten spermaähnlichen Kochsalzkriställchen fortsetzt.

Der Kolloidwall des Influenzstagogramms könnte dazu verleiten, eine Wanderungsdifferenz zwischen kolloiden und kristalloiden Teilchen als dessen Ursache anzusehen. Das ist jedoch nicht der Fall, da dieses Verhalten der kolloiden Teilchen durch die Ergebnisse unserer bisherigen Untersuchungen durchaus verständlich erscheint. Es konnte gezeigt werden, daß die Ablagerung der Teilchen um so näher der ursprünglichen Peripherie des Tropfens erfolgt, je geringer die Wasserlöslichkeit der jeweils sich in Lösung befindlichen Substanz ist. Da nun die kolloiden Teilchen, verglichen mit sämtlichen kristalloiden, überhaupt nicht als gelöst gelten können, so ist es klar, daß sie sich am äußersten Rande jedes Influenzstagogramms ansammeln müssen. Die Ursache des Kolloidrandes der Influenzstagogramme ist daher nicht durch eine Differenz in der Wanderungsgeschwindigkeit der kolloiden Teilchen und der Ionen bedingt.

Daß es in groben Aufschwemmungen nicht zur Entwicklung eines Randwalles kommt, hat seine Ursache in der Einwirkung der Schwerkraft, die die Partikel bereits zu Boden reißt, ehe sie durch die Kuppenverdunstung an die Peripherie des Tropfens getrieben werden. Diese Tatsache läßt sich leicht in Tropfen einer 3%igen Aufschwemmung von Bariumsulfat, Kalziumkarbonat, Aluminiumoxyd, Tierkohle u. a. beobachten. Aber selbst in diesen groben Suspensionen kann man ein Wandern von feineren Partikelchen an den Rand feststellen, sofern solche überhaupt zugegen sind. Wird z. B. die obige Tierkohlenaufschwemmung durch eine Stunde sehr fest in der Schüttelmaschine geschüttelt, so kann man schon deutlich die Entwicklung eines zarten Randwalles beobachten.

Eine 3%ige Kaolinaufschwemmung in Wasser zeigt ungeschüttelt fast keine Randwallbildung. Wird sie dagegen geschüttelt, so findet eine sehr feine Verteilung und Zerteilung der Teilchen statt, so daß die auf diese Weise erhaltene Suspension erst nach Stunden eine Entmischung erkennen läßt. Untersucht man das Stagogramm dieser geschüttelten Kaolinaufschwemmung, so verhält es sich fast so, wie dies beim Elektrokollargol beschrieben wurde. Es findet eine heftige zentrifugale Wanderung der Teilchen statt und es entwickelt sich ein schöner Randwall. Auch das Zentrum zeigt bei der Verdunstung kurze rhythmische Verdunstungswellen, die sich bei Zusatz eines Fremdkörpers auf diesen zentrieren.

Noch imponierender ist die Randwallbildung in einer Suspension von roten Blutkörperchen. Während der bei der Verdunstung eines durch Heparinzusatz ungerinnbar gemachten nativen Blutstropfens entstehende mächtige Randwall sich hauptsächlich aus den Kolloiden des Blutplasmas aufbaut, kann man in einer reinen Erythrozytensuspension die Wanderung der Körperchen sehr schön als solche studieren.

Zu diesem Zwecke verfährt man so, daß man entweder eine Suspension der gewaschenen Blutkörperchen in phys. Kochsalzlösung oder in isotonischer Glukoselösung herstellt. Zur Herstellung ersterer werden einige Kubikzentimeter Blut mit 10% einer 3,8%igen Natrium citric. Lösung versetzt und dadurch ungerinnbar gemacht. Sodann wird dreimal mit phys. Kochsalzlösung gewaschen und mit Kochsalz auf das ursprüngliche Blutvolumen aufgefüllt. In der gleichen Weise verfährt man zur Herstellung der Aufschwemmung der Erythrozyten in isotonischer Glukoselösung, nur bedient man

sich des Heparins zur Gerinnunghemmung des Blutes und wäscht sodann dreimal mit der isotonischen Traubenzuckerlösung. (Die Glukosesuspension ist für diese Untersuchung geeigneter, da bei der Eintrocknung keine Kristalle wie bei Kochsalzaufschwemmungen entstehen.)

Beobachtet man nun einen Tropfen dieser Suspension, so kann man sehr schön die zentrifugale Wanderung der Erythrozyten beobachten. Schließlich sammelt sich der Großteil der Blutkörperchen am Rande an, während das Zentrum fast leer erscheint (Abb. 13, 14, 15). Ein Fremdkörper erzeugt im Erythrozytentropfen rhythmische auf ihn zentrierte Wellen (Abb. 16). Daß die Größe und Beschaffenheit der Erythrozyten für den Randwall verantwortlich sind, wird dadurch erwiesen, daß bereits die leichteste Verklumpung, die makroskopisch noch keineswegs in Erscheinung treten muß, die zentrifugale Wanderung der Erythrozyten hemmt bzw. verhindert. Während die normalen Erythrozyten infolge ihres geringen Umfanges und ihrer Leichtigkeit weitgehend dem Einfluß der Schwerkraft entzogen sind (die Suspensionen entmischen sich durch die Senkung der Erythrozyten nur allmählich), entstehen durch die Ballung größere zusammenhängende Blutkörperchenverbände, die schnell zu Boden sinken (schnelle Entmischung der geballten Suspensionen) und sich dadurch wie grobe Partikel (s. o.) verhalten.

Faßt man zusammen, so kann gesagt werden, daß die zentrifugale Bewegung der Teilchen im Stagogrammtropfen für alle Partikel jenseits einer bestimmten Größe und Schwere Gültigkeit besitzt und daher von den Ionen über die kolloiden Teilchen bis zu den feineren Suspensionspartikelchen reicht.

Zusammenfassung

Die Bewegungen der Teilchen im Stagogramm und Influenzstagogramm werden untersucht, ihre Ursachen aufgezeigt, ihr Ablauf beschrieben und gewisse Eigentümlichkeiten des Stagogramms und Influenzstagogramms auf sie zurückgeführt.

Schrifttum

1) Solé, A., Z. analyt. Chem. **142**, 6, 412 (1954).
2) Solé, A., Kolloid-Z. **137**, 1, 15 (1954).
3) Solé, A., Kolloid-Z. **143**, 2, 73 (1955).
4) Solé, A., Tschermaks mineral. u. petrogr. Mitt. **5**, 3, 162 (1955).
5) Solé, A., Österr. Zoolog. Z. **5**, 3, 366 (1954).
6) Solé, A., Wien. Arch. Psych. Neurol. **4**, 2, 83 (1954).
7) Solé, A., Klin. Monatsbl. Augenheilk. **126**, 4, 446 (1955).
8) Solé, A., Österr. Z. Kinderheilk. **11**, 2 4, 344 (1955).
9) Solé, A., Österr. Z. Kinderheilk. **11**, 2 4, 355 (1955).
10) Solé, A., Neue Österr. Z. Kinderheilk. **1**, 1, 71 (1955).
11) Solé, A., Wien. klin. Wschr. **64**, Nr. 1, 24 (1952).
12) Solé, A., Med. Klin. **1951**, Nr. 23, 680a.

Aus dem Ospedale Maggiore Triest (Italien)

Über Doppelbildungen (Dubletten) und gleichartige Erscheinungen in trockenen Tropfen hochmolekularer Flüssigkeiten (Dextran, Polyvinylpyrrolidon)

Von Carlo Koch

Mit 15 Abbildungen in 17 Einzeldarstellungen (Eingegangen am 11. Mai 1956)

Die vorliegende Mitteilung hat den Zweck, über eigentümliche Bildungen in trockenen Tropfen hochmolekularer Flüssigkeiten zu berichten. Diese Bildungen sind den Austrocknungssprüngen zugeordnet, deren Kennzeichen ich[1]) bereits aufgezeigt habe.

Die hier beschriebenen und abgebildeten Befunde sind, soweit ich beurteilen kann, als neue Beobachtungen anzusehen. Sie stehen im Zeichen periodischen Geschehens und ermöglichen einige Aussagen über die feinere Struktur innerhalb dieser trockenen Schichten. Ich hatte ursprünglich die Absicht, über die Herstellung und über physikalisch-chemische Merkmale der zu diesen Versuchen herangezogenen Substanzen zu berichten; doch würde diese Erörterung den Raum der eigentlichen Mitteilung um ein Vielfaches übertreffen. Der vorliegende Aufsatz ist morphologisch eingestellt und würde daher einen solchen Aufwand kaum rechtfertigen. Der hier zu behandelnde Stoff ist in drei Teile gegliedert: 1. Bericht über eine die Dubletten vorbereitende Phase, 2. über die Dubletten selbst, 3. über den Dubletten wesensgleiche Befunde. Die Technik zur Anfertigung der einschlägigen Präparate ist in meiner oben erwähnten Mitteilung genau genug beschrieben. Die zu diesen Versuchen verwendeten Flüssigkeiten und ihr Titer sind dem die

[1]) C. Koch, Kolloid-Z. **145**, 7 (1956).

einzelnen Abbildungen beschreibenden Text vorangestellt. Hier sei besonders erwähnt, daß der räumlichen Auslegung der am Lichtmikroskop erhobenen Befunde besondere Aufmerksamkeit zuzuwenden ist.

Beschreibung der mikroskopischen Befunde und Anmerkungen

1. Vorbereitende Phase

Abb. 1 (Dextran 25%, Vergr. 45 ×) zeigt längs eines bogenförmigen Austrocknungssprunges, in gleichen Abständen ausgerichtet, eine Anzahl annähernd dreieckiger Gebilde. Einige dieser Gebilde zeigen eine spitzennahe Eindellung und einen kurzen, im Bilde nach links geneigten dornförmigen Fortsatz, daneben je eine dünne oder leicht gekrümmte nach derselben Seite geneigte Linie. (Nähere Einzelheiten zu diesen Fortsätzen in Abb. 7, 9 und 10 und zugehörigem Text.) Befunde dieser Art stellen Vorstufen der eigentlichen Dubletten dar. Hier sind die beiden dublettenbildenden Teile noch nicht voneinander geschieden. Diese Scheidung tritt gleichzeitig mit der Verbreiterung des Austrocknungssprunges zur Austrocknungsspalte ein. Die beiden Teile, welche eine Dublette bilden, verhalten sich zueinander wie eine Matrize zu ihrem Abguß. Serien solcher periodischer Gebilde, in ihrer die Dubletten vorbereitenden Phase, sind selten in den Trockenpräparaten zu sehen, da diese Gebilde alsbald in eigentliche Dubletten übergehen. Abb. 2 (Dextran 25%, Vergr. 45 ×). Auch hier sind, in den mittleren Abschnitten der Abbildung, längs eines Sprunges aufgereihte dreieckige Gebilde zu sehen. Sie sind von verschiedener Größe, der Form nach auch schmal keilförmig. Links im Bilde erscheint der Sprung zu einer engen Spalte erweitert: Hier sind bereits Dubletten ersichtlich.

2. Dubletten

Abb. 3–5. (Dextran 25%, Vergr. 25 ×). Diese und die folgenden Abbildungen werden so beschrieben, wie sie sich bei der Aufsicht darbieten. Sie stellen jedoch räumliche Gebilde dar, indem, wie oben bereits angedeutet, sich der eine Teil der Dublette zu dem zugeordneten Teil so verhält wie eine Matrize zu ihrem Abguß. Diese Abbildungen zeigen Doppelreihen serienweise angeordneter dreieckiger Gebilde. Die eine Serie – obere im Bild – entspricht einer Spaltkante, während die andere innerhalb des Spaltraumes gelegen ist. Die genannten Doppelreihen verlaufen paarweise streng parallel. Die einzelnen dreieckigen Gebilde sind verschieden groß, in Abb. 5 so klein, daß sie als punktierte Linie erscheinen. Auch diesen kleinsten Einheiten entsprechen, wie die Beobachtung unter dem Mikroskop lehrt, die zugehörigen Matrizen. Diese sind jedoch in der Abbildung nicht erfaßt worden. Der Zwischenraum zwischen den einzelnen Elementen, sowohl der Matrizen- als auch der Abgußreihe, ist umso kürzer, je kleiner die einzelnen Gebilde sind, aus der die Serie oder ein Serienabschnitt besteht. An den größeren, in diesen Abbildungen wiedergegebenen Gebilden sind die zu Abb. 1 erwähnten apikalen Fortsätze zu sehen.

Abb. 6 (Polyvinylpyrrolidon 3%, Vergr. 252 ×). Dieses Trockenpräparat ist mit Jod bedampft worden. Joddämpfe färben – wie bereits in meiner eingangs angeführten Arbeit erwähnt – Polyvinylpyrrolidontrockenpräparate, aus mir unerfindlichen Gründen, dunkelbraun.

Diese Anfärbung verdeckt die Matrizenserie, läßt hingegen, im Spaltzwischenraum, die „Abgüsse" deutlich als kompakte dreieckige Gebilde erscheinen. Diese sind durch ihrer Basis entsprechende Punktreihen miteinander verbunden. Der Pfeil bezeichnet die Gegend,

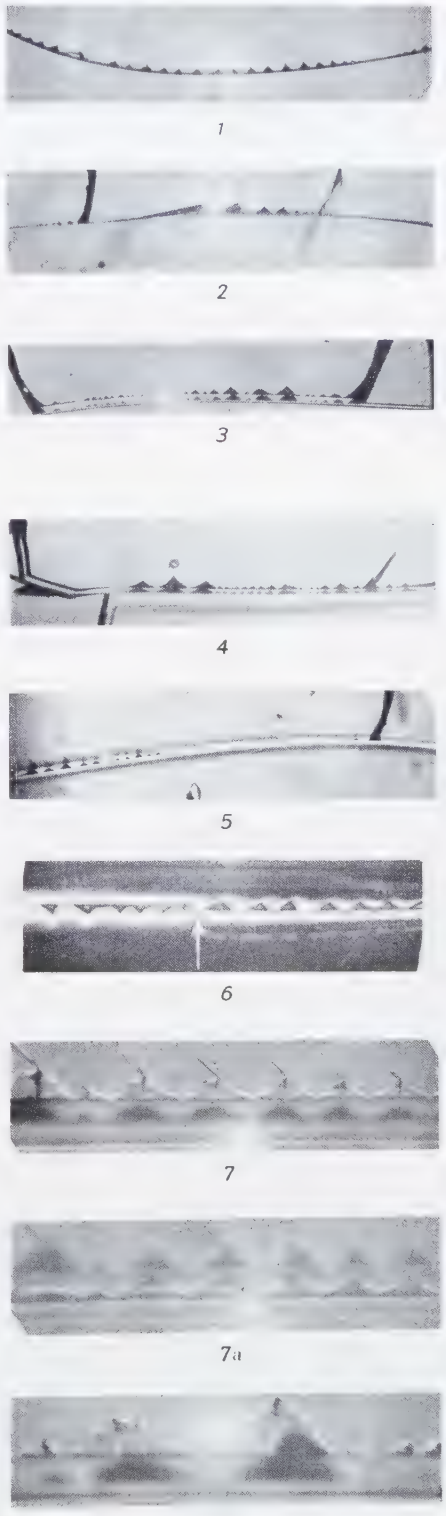
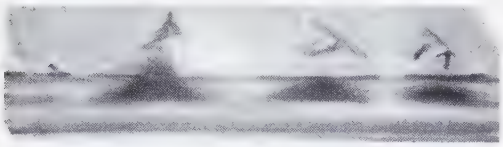


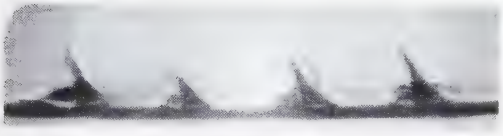
Abb. 1–8. Vgl. Text

in welcher die Richtung der dreieckigen Gebilde umschlägt: Die Spitze der Dreiecke ist links im Bilde nach unten, rechts nach oben gewendet. Dies ist ein nicht seltenes Vorkommnis.

Abb. 7–10 (Dextran 25%, Vergr. 252×). Diese Abbildungen zeigen Matrizen und Abgußanteile der Dubletten bei stärkerer Vergrößerung: Bei dieser können die beiden eben genannten Anteile nicht gleichzeitig gleichscharf zur Aufnahme gelangen, da die Abgußanteile stets in einem tieferen, dem Objektträger näheren Niveau gelegen sind. Die Matrizen, welche, wie bereits wiederholt angedeutet, der Spaltkante zugeordnet sind und deren räumliche Gestalt erörtert werden wird, stellen sich in der Aufsicht als dreieckige Gebilde dar, welche serienweise aufgereiht sind. Sie zeigen licht konturierte Ränder und eine die Höhe dieser Dreiecke markierende, je nach Einstellung, dunkle oder helle Linie. Apikale Fortsätze sind als dorn- oder stabförmige Verlängerungen einer Kante dieser Dreiecke zu sehen, auch können mehrere dieser Fortsätze vorhanden sein, welche – siehe Abb. 10 – an einem der Grundlinie näher liegenden Punkte an der Kante inserieren. Auch kommen grobe kantenparallele Strichelungen vor. Bei der Durchmusterung zahlreicher Trockenpräparate läßt sich zeigen, daß die eben genannten Fortsätze um so deutlicher ausgebildet sind, je kleiner das zugehörige dreieckige Areal ist. Bei Einstellung auf die Matrizenserie sind die zugeordneten Abgüsse als Schatten zu erkennen (Abb. 7–9). Abb. 7a zeigt die Abgußserie als dem gegenseitigen Abstand, der Form und der Größe nach den zugehörigen Matrizen (Abb. 7) ähnliche Gebilde, deren einzelne kraterförmige apikale Eindellungen zeigen. Die als Fortsätze an den Matrizen beschriebenen Details fehlen den Abgüssen.



9

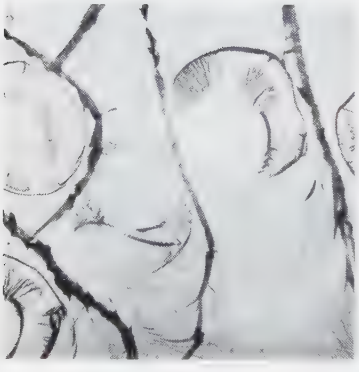


10

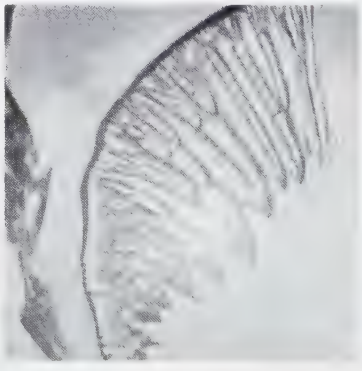
11

Abb. 9–11. Vgl. Text

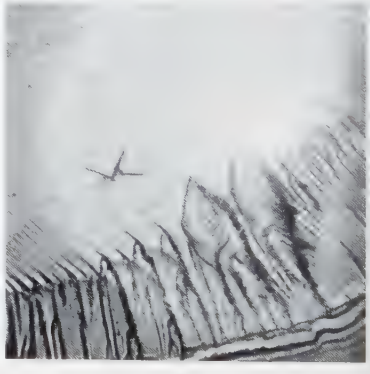
Abb. 11 (Dextran 25%, Vergr. 252×) stellt eine „Matrize" dar, an welcher kantenwärts eine dichte kurze Querstrichelung zu sehen ist. Diese Strichelung hat insofern eine Bedeutung, da sie gestattet, die Matrizen auf Grund des eben angeführten und anderer Merkmale mit den sogenannten „verwandten Erscheinungen" als wesensgleich anzusehen.



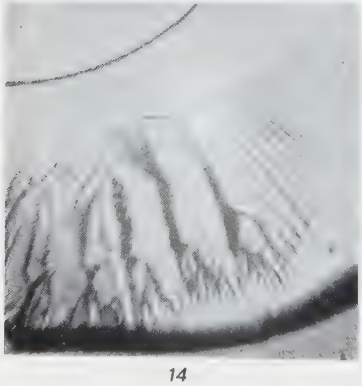
12



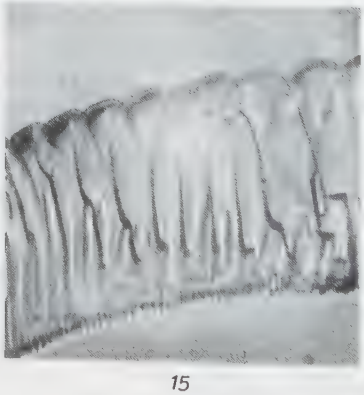
12a



13



14



15

Abb. 12–15. Vgl. Text

3. *Verwandte Erscheinungen*

Abb. 12 (Polyvinylpyrrolidon 40%, Vergr. 45×). In diesem Übersichtsbild sind eng aneinanderliegende, sich auch kantenwärts überschneidende zahnförmige Gebilde zu sehen. Die Gruppen solcher Gebilde liegen innerhalb von Arealen, welche eine stufenweise Änderung der Dicke der trockenen Schichten darstellen. Die Spitzen dieser Gebilde sind stets dem dünneren Areal zugewandt. Abb. 12a stellt einen Ausschnitt des obigen Präparates dar. (Vergr. 252×). Neben den bereits zu Abb. 12 erwähnten Kennzeichen sieht man bei stärkerer Vergrößerung, daß diese zahnförmigen Gebilde basalwärts von kleineren ähnlichen teilweise überlagert sind. Diese kleineren Gebilde sitzen auf oder entspringen einer Zone, welche eine wurzel- oder quastenartige Struktur aufweist. Die einzelnen größeren, wie auch kleineren zahnförmigen Gebilde zeigen eine dichte, kurze, quere, kantenwärts gelegene Strichelung. Die großen Gebilde tragen apikale Fortsätze als kurze oder längere gerade oder leicht gekrümmte Linien.

Abb. 13 (Polyvinylpyrrolidon 40%, Vergr. 252×). In dieser Abbildung ist eine palisadenförmige Anordnung der zahnförmigen Gebilde links im Bilde zu erkennen. Diese tragen lange, parallele apikale Fortsätze. Rechts eine eher strukturarme basale Zone, welcher kürzere und schmälere zahnförmige Gebilde aufsitzen, die ebenfalls mit apikalen Fortsätzen versehen sind. Die mittleren Gebilde tragen eine besonders deutliche quere Strichelung. Abb. 14 (Polyvinylpyrrolidon 20%, Vergr. 450×). Die zahnförmigen Gebilde haben hier zum Teil abgeschrägte Spitzen. Die basale wurzelförmige Struktur ist besonders deutlich zu ersehen. Abb. 15 (Polyvinylpyrrolidon 5%, Vergr. 450×) zeigt eher löffelförmige Gebilde, welche, als Ausdruck durchscheinender Spaltflächen, einander seitlich überschneiden. An den Rändern dieser Figuren ist eine quere Strichelung im Präparat deutlich, im Bilde eben noch zu erkennen. Basalwärts stab- oder keulenförmige Ansätze, mit nach oben konvexen Verbindungsstellen, welche ich in meiner eingangs erwähnten Arbeit über Austrocknungssprünge als Schalt- oder Pfropfstellen bezeichnet habe. Peripherwärts ist eine quastenartige Bildung zu erkennen.

Deutung der Befunde

Die Merkmale, welche gestatten, die beiden morphologisch verschiedenen Gebilde – Dubletten und zahnförmige Bildungen – als wesensgleich anzusprechen sind folgende: A. Beide treten innerhalb der trockenen Schicht an Stellen auf, an welchen diese Schichten stufenweise von einem dickeren Areal in ein dünneres übergehen oder als Sprung oder Spalte abbrechen. B. Beide sind in periodischer Wiederholung aufgereiht. C. Die Dubletten sowie die zahnförmigen Gebilde weisen, spitzenwärts, kurze oder längere, gerade und bogenförmig verlaufende oder stumpfwinklig abgeknickte untereinander parallele Fortsätze auf, welche als oberflächliche, nicht durchgreifende Sprünge der trockenen Schicht aufzufassen sind. Diese Sprünge können weite Areale in parallele schmale Bänder aufteilen, wie ich dies in meiner oben angeführten Arbeit in Abb. 18 und 20 aufgezeigt habe. D. Die Matrizenteile der Dubletten und besonders die zahnförmigen Gebilde weisen eine kurze, dichte Querstrichelung auf. Diese Strichelung ist der optische Ausdruck eines eigentümlichen Reliefs der Spaltfläche.

Die molekulare Struktur der trockenen Schicht wäre, mit Rücksicht auf die oben beschriebenen periodischen Gebilde, als „glasartig" zu bezeichnen: Der hier erbrachte Nachweis von Spaltflächen innerhalb gewisser Orte der trockenen Schicht und ihre periodische Anordnung dürfte dafür sprechen, daß diese Schicht weder als „amorph", mit vollkommen regellos angeordneten Molekülen, noch aus submikroskopischen kleinen gegeneinander regellos orientierten kristallinen Bereichen aufgebaut sei. Hingegen ist die Annahme gerechtfertigt, daß, in den oben erwähnten bevorzugten Stellen der trockenen Schicht der hier herangezogenen hochmolekularen Flüssigkeiten, die molekularen Bausteine zwar nicht zu definierten periodisch angeordneten Struktureinheiten miteinander verbunden sind wie bei Kristallen, aber auch nicht statistisch regellos verteilt sind, sondern einer periodischen „Nahordnung" gehorchen.

Die Spaltflächen sind, wie bereits angedeutet, nicht glatt, sondern weisen ein eigentümliches Relief auf. Es liegen wohl zwei einander winklig überschneidende Systeme vor, welche in ihrer Gesamtheit ein grobes Gitter darstellen. Die einzelnen Matrizenteile der Dubletten stellen, räumlich aufgefaßt, zeltförmige Hohlkörper dar, welche von zwei rechtwinkligen Dreiecken gebildet werden, deren analoge Katheten aneinanderstoßen. Diese Zelte sind spaltwärts offen. Ihre Grundfläche wird vom Objektträger gebildet. Sie entspricht einem gleichschenkligen Dreieck. Die Linie, welche von der Spitze der Matrizenfigur, in der Aufsicht, zur Mitte der Basallinie verläuft, entspricht dem stumpfen Winkel, unter welchem die beiden dreieckigen Seitenflächen aneinanderstoßen.

Der als Abguß bezeichnete Dublettenanteil füllt ursprünglich den zeltförmigen Hohlkörper aus. Diese „Abgüsse" haften dem Objektträger an und werden durch die Retraktion der Spaltränder aus dem zeltförmigen Hohlkörper heraus verlagert. Dadurch wird ihre Lage zwischen den Spalträndern, innerhalb der Spalte, bestimmt. Die als zahnförmig bezeichneten Gebilde stellen Spaltflächen dar, welche schräg die trockenen Schichten durchsetzen und einander mit ihren Längsseiten teilweise überschneiden. Auch diese, in periodischer Wiederholung vorhandenen Spaltflächen sind nicht glatt, sondern zum Teil

quergeriffelt, so daß ein kompliziertes Relief entsteht. Den eben beschriebenen ähnliche Erscheinungen habe ich an Perkussionsbruchfiguren in trockenen Schichten Polyvinylpyrrolidons, in Glasplättchen und Glimmerlamellen beobachtet. Über diese Versuche werde ich demnächst berichten.

Die oben erwähnten stumpfwinkelig aneinander gelegenen reflektierenden Spaltflächen der Dubletten bedingen an ihrem basalen Rand sichtbare Fresnelsche Interferenzstreifen.

Zusammenfassung

In trockenen Schichten hochmolekularer Flüssigkeiten (Dextran 25% und Polyvinylpyrrolidon 5 bis 40%) werden Doppelgebilde aufgezeigt, deren Teile sich zueinander wie Matrize und Abguß verhalten. Ihre Lage entspricht dem Rand und dem Zwischenraum von Austrocknungsspalten. Sie sind periodisch angeordnet. Ferner werden eigentümliche zahnförmige Gebilde beschrieben, welche dem Matrizenteil der Dubletten ähnliche morphologische Merkmale aufweisen und als wesensgleich mit diesen aufzufassen sind. Die Dubletten und die zahnförmigen Bildungen sind der optische Ausdruck von Spaltflächen im Bereiche der trockenen Schichten hochmolekularer Flüssigkeiten. Beide stehen mit der Ausbildung von oberflächlichen, nicht durchgreifenden Sprüngen in kausalem Zusammenhang. Die molekulare Struktur dieser Schichten ist, diesen Beobachtungen entsprechend, weder als amorph noch als kristallartig aufzufassen, sondern als „glasartiger" Zustand zu bezeichnen. Die periodische Nahordnung tritt besonders in jenen Arealen der trockenen Schichten auf, wo deren Dicke stufenweise abnimmt.

Zum Zusammenhang zwischen elektrischer Leitfähigkeit und Energiewanderung in Proteinen

Von N. Riehl (München))*

Mit 4 Abbildungen in 6 Einzeldarstellungen und 1 Tabelle

(Eingegangen am 22. Oktober 1956)

Die vorliegende Arbeit, die sich in ihrem experimentellen Teil mit der elektrischen Leitfähigkeit wasserarmer Gelatine beschäftigt, ist der allgemeineren Frage gewidmet, ob und wie eine „Wanderung" von Energie und Ladungen innerhalb von Protein-Molekülen möglich ist.

Unter „Energiewanderung oder -fortleitung[1–5]) werden Erscheinungen verstanden, bei denen ein Energiebetrag, der (durch Erregung, Ionisation oder chemische Reaktion) einem Atom oder Atomkomplex in einer kondensierten Phase zugeführt worden ist, sich als Ganzes, d. h. ohne Dissipation auf ein anderes, entferntes Atom überträgt, wobei die Übertragung ohne Zuhilfenahme irgendeiner Strahlung oder gewöhnlicher Diffusion von Atomen erfolgt.

Es sind mehrere verschiedene Typen der Energiewanderung bekannt. In der Untersuchungsreihe, zu der die vorliegende Arbeit gehört, interessieren uns nur diejenigen Typen der Energiewanderung, die für die Energieübertragung innerhalb von Protein-Molekülen in Frage kommen und für die Klärung der Energetik von Enzymen Bedeutung haben könnten. Im Hinblick auf einige Besonderheiten im Verhalten der Enzyme, speziell der Zytochrome, wurde seinerzeit eine Vorstellung vorgeschlagen[4, 6]), wonach zwischen den voneinander entfernt liegenden, an Eiweiß gebundenen Fe-Atomen eine Fernübertragung von Energie und von Elementarladungen (Elektronen oder Protonen) möglich ist und als „Leiter" der Energie und der Ladung die Proteinsubstanz der Enzymmolekeln fungiert. Es gibt auch andere Anzeichen für das Vorliegen der Energiewanderung in Proteinen[7]). Am direktesten wird die Energiewanderung im Protein durch den Versuch von Bücher und Kaspers[5]) bestätigt. Gemäß diesem Versuch erfolgt die photochemische Abspaltung des CO von der Hämingruppe einer Eiweißmolekel (Myoglobin) mit praktisch 100%iger Ausbeute, unabhängig davon, an welcher Stelle der Myoglobinmolekel das Photon absorbiert worden ist.

Zur Erklärung der Energiewanderung (und auch der Ladungswanderung) im Eiweiß wurde versucht, die „Wasserstoffbrücken" heranzuziehen, die die Polypeptidketten untereinander verknüpfen[8]). Da viele Tatsachen für die Existenz von Wasserstoffbrücken in Proteinen sprechen, so ist die Verknüpfung der Energiewanderung mit den Wasserstoffbrücken durchaus plausibel, und es ist wünschenswert, diese Möglichkeit näher zu untersuchen.

In den letzten Jahren hat Verf. versucht, der Klärung dieser Frage durch Untersuchung der elektrischen Leitfähigkeitseigen-

*) München, Lab. f. techn. Physik d. Techn. Hochschule.

[1]) N. Riehl, Ann. d. Physik (5) **29**, 636 (1937).

[2]) G. Scheibe, Angew. Chem. **52**, 631 (1939).

[3]) N. Riehl, Naturwiss. **28**, 601, (1940).

[4]) N. Riehl, Trans. of the Chalmers University of Technology, Göteborg, Nr. 29 (1944).

[5]) Th. Bücher, Angew. Chem. **62**, 256 (1950).

[6]) A. Szent-György, Nature **9**, 157 (1941); N. Riehl, Naturwiss. **31**, 590 (1944).

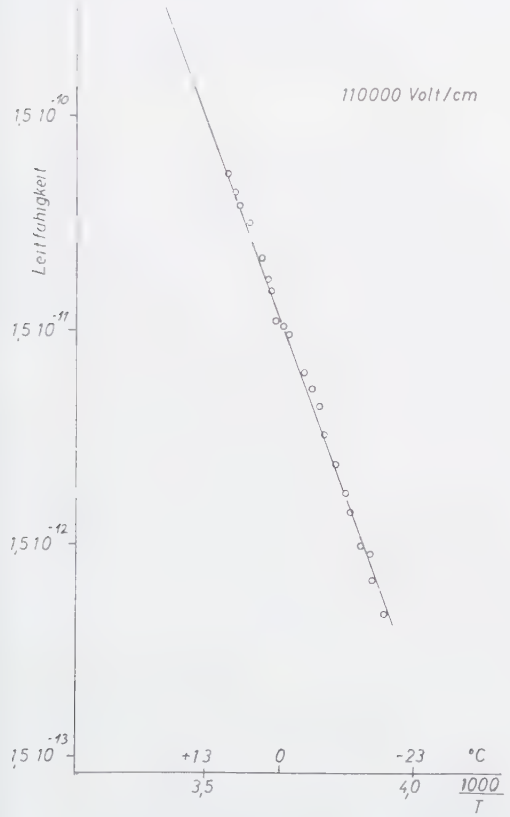
[7]) N. Riehl, „Energiewanderung" (russ.) 1948; W. Lautsch, W. Broser u. Mitarb., Kolloid-Z. **144**, 82 (1955).

[8]) K. Wirtz, Z. Naturforschg. **2a**, 264, (1947); **2b**, 94 (1947); **3b**, 131 (1948).

schaften einiger organischer Modellsubstanzen, sowie auch der des Eises (als Modell eines protonischen Leiters) näherzukommen[9]). Das wesentlichste Ergebnis dieser Untersuchung läßt sich dahin zusammenfassen, daß in kondensierten Phasen organischer Stoffe, in Polymerisaten und Makromolekülen ein Mechanismus möglich ist, der eine Ionisation (oder sonstige Ladungsverlagerung) über große Strecken weiterzugeben vermag. Diese Weitergabe erfolgt nicht auf Kosten einer kleinen Verschiebung sehr vieler geladener Teilchen (also nicht nach Art der gewöhnlichen dielektrischen Polarisation), sondern mittels einer großen Verschiebung verhältnismäßig wenig zahlreicher, hintereinander gelegener geladener Teilchen. Die Ladungsverschiebung erfolgt also nach bestimmten „Kanälen" nach Art eines „Durchschlages".

Auch Gelatine wurde (als Beispiel einer proteinischen Substanz) in den Kreis dieser Untersuchungen einbezogen. Über die hierbei an Gelatine beobachteten Leitfähigkeits-

[9]) N. Riehl, Naturwiss. **43**, 145 (1956); N. Riehl, J. fis. Chimii **29**, 959, 1152, 1372 (1956).



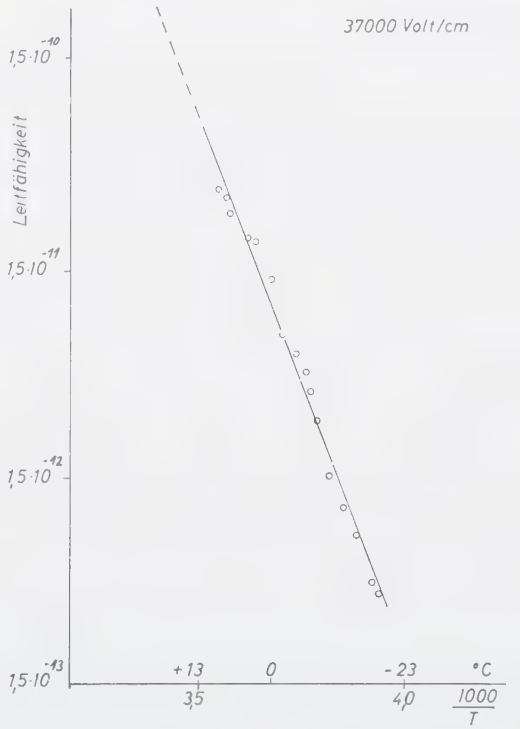


Abb. 1. Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit gereinigter (dialysierter) Gelatine mit einem Wassergehalt von 0,6 g-Mol auf 100 g Trockenprotein bei verschiedenen Feldstärken (37000, 74000 und 110000 V/cm)

eigenschaften soll in vorliegender Arbeit berichtet werden. Sodann werden diese Eigenschaften im Hinblick auf das Problem der Energiewanderung diskutiert und mit den Ergebnissen über die protonische Leitfähigkeit von Eis in Verbindung gebracht.

Versuche über Gleichstrom-Leitfähigkeit von Gelatine

Als Beispiel einer proteinischen Substanz haben wir für unsere Versuche die Gelatine genommen. Es wurde sowohl durch Dialyse sorgfältig gereinigte Gelatine verwendet, als auch fertige Agfa-Gelatinefolien, die für Farbfilter benutzt werden. Es wurde die Abhängigkeit der Gleichstromleitfähigkeit von Temperatur und Feldstärke bei verschiedenem Wassergehalt der Gelatine untersucht. Der höchste Wassergehalt betrug 0,6 g Mol H_2O auf 100 g Trockenprotein. Alle Versuche wurden bei verhältnismäßig hoher Feldstärke durchgeführt (10^4 –10^5 V/cm).

Die Ergebnisse sind in nachfolgender Tabelle und in den Abbildungen 1—4 dargestellt.

Wir wollen diese Ergebnisse mit den Resultaten von King und Medley[12]) vergleichen, welche ebenfalls die Leitfähigkeit der Gelatine (und anderer Proteine) bei verschiedenen Wassergehalten untersuchten. Ihre Versuche waren unter etwas anderen Bedingungen durchgeführt als unsere. Erstens arbeiteten sie im Gebiete viel geringerer Feldstärken. Dementsprechend trat bei ihnen kein Wien-Poole-Effekt auf. Außerdem haben diese Forscher ihre Messungen bei höheren Temperaturen als wir gemacht ($> 20°$C).

Bei diesen Bedingungen veränderte sich der Temperaturkoeffizient der Leitfähigkeit wesentlich mit dem Wassergehalt. Bei Erhöhung des Wassergehaltes sank er stark, während bei unseren Versuchen keine Änderung des Temperaturkoeffizienten der Leitfähigkeit beim Variieren des Wassergehaltes zwischen 0 und 0,6 g-Mol auf 100 g Trockenprotein auftrat. Die Versuche von King und Medley ergeben z. B. bei einem Wassergehalt von 0,1 g-Mol auf 100 g Trockenprotein einen merklich höheren Temperaturkoeffizienten, als der von uns beobachtete, bei einem Wassergehalt von 2 g-Mol auf 100 g einen sehr viel kleineren. Auf Grund des uns zur Verfügung stehenden Materials sollte man annehmen, daß diese Unterschiede damit zusammenhängen, daß unsere Versuche bei verhältnismäßig niedrigen Temperaturen und hohen Feldstärken gemacht werden. Bei Temperaturen oberhalb 20°C haben auch wir Abweichungen von der Formel [1] festgestellt, wie man aus Abb. 4 sieht. Im allgemeinen kann man auf Grund der Versuche annehmen, daß bei hohem Wassergehalt (> 1 g-Mol auf 100 g Protein), bei Temperaturen oberhalb 20°C und bei geringer Feldstärke der Leitfähigkeitsmechanismus der Gelatine einen anderen Charakter hat als bei hoher Feldstärke, niedriger Temperatur und relativ geringem Wassergehalt.

Tabelle 1

Leitfähigkeit von Gelatine verschiedenen Wassergehalts bei verschiedener Feldstärke

Art der Gelatine	Wassergehalt in g-Mol auf 100 g Trockenprotein	t in °C	Leitfähigkeit bei einer Feldstärke von: 6000 V/cm	12000 V/cm	37000 V/cm	74000 V/cm	110000 V/cm
Dialysierte Gelatine	0,6	0			$0{,}9 \cdot 10^{-11}$	$1{,}1 \cdot 10^{-11}$	$1{,}75 \cdot 10^{-11}$
Dialysierte Gelatine	$< 0{,}04$	0			$1{,}4 \cdot 10^{-13}$	$2{,}3 \cdot 10^{-13}$	$3{,}6 \cdot 10^{-13}$
Agfa-Gelatinefolie (für Lichtfilter)	0,3	24	$3 \cdot 10^{-11}$	$3 \cdot 10^{-11}$	$3 \cdot 10^{-11}$		

Aus diesen Ergebnissen sieht man erstens, daß bei wasserarmer Gelatine deutlich der Wien-Poole-Effekt ausgeprägt ist (Anwachsen der Leitfähigkeit bei hohen Feldstärken). Dieser Effekt wird bei Feldstärken von 40000—50000 V/cm bemerkbar. Zweitens drückt sich die Leitfähigkeit bei den untersuchten wasserarmen Gelatineproben (im Temperaturbereich —10°— + 20°C) durch eine Exponentialformel aus:

$$\varkappa = \varkappa_0 \cdot e^{-\frac{B}{kT}}, \qquad [1]$$

wobei die Konstante B sich zu 21 kcal/Mol ergibt, d. h. sich numerisch nicht von der Konstante B unterscheidet, die die Temperaturabhängigkeit von Eis[10]) charakterisiert!

Drittens erweist sich der Wert von B als unabhängig von der Feldstärke (im Bereich 6000—110000 V/cm)*).

[10]) N. Riehl, J. fis. chim. (russ.) **24**, 1372 (1955); N. Riehl, Naturwiss. **43**, 145 (1956).

*) Es seien hier noch kurz einige Beobachtungsergebnisse über die Leitfähigkeit und Photo-Leitfähigkeit der gleichen Gelatine nach mehrtägigem Entwässern im Hochvakuum mitgeteilt. Die Anordnung der Elektroden und die Richtung der Einstrahlung entsprach im Prinzip der in Abb. 9 einer früheren Veröffentlichung[11]) dargestellten Versuchsanordnung. Aber im gegebenen Fall befand sich die ganze Anordnung im Vakuum (10^{-5} mm Hg). Vor Beginn der Messung wurde dieses Vakuum 8 Tage lang aufrechterhalten. – Es ergaben sich folgende Resultate. – Dunkelleitfähigkeit – $8 \cdot 10^{-19}$ (bei einer Feldstärke von 50000 V/cm). Wie man sieht, stellt völlig entwässerte Gelatine einen sehr guten Isolator dar. – Bei Anstrahlung mit der Linie 366 mμ (Osram-Lampe Hg *QS* 300 aus 15 cm Abstand) stieg die Stromstärke beinahe aufs 20fache. Die Photostromstärke erweist sich als fast unabhängig von der Feldrichtung, obschon das Ultraviolett stark von der Gelatineschicht absorbiert wurde, d. h. die Bestrahlung in der Nähe der Netzelektrode viel stärker war als in der Nähe der massiven Elektrode. In dieser Hinsicht unterscheidet sich also die Gelatine von den übrigen organischen Isolatoren. – Bei Bestrahlung mit kurzwelligem Ultraviolett, d. h. mit der Linie 253,7 mμ (Niederdruck-Hg-Quarzlampe mit Schott-Filter UG 5 in 10 cm Abstand) war der Photostrom 50 mal stärker als der Dunkelstrom. – Die Photoleitfähigkeit blieb fast unverändert bei Abkühlung auf — 78°C. – In allen Fällen trat „Hochvoltpolarisation" auf.

[11]) N. Riehl, J. fis. chim. (russ.) **24**, 959 (1955).

[12]) G. King und J. Medley, J. Colloid Sci. **4**, 1, 9 (1949).

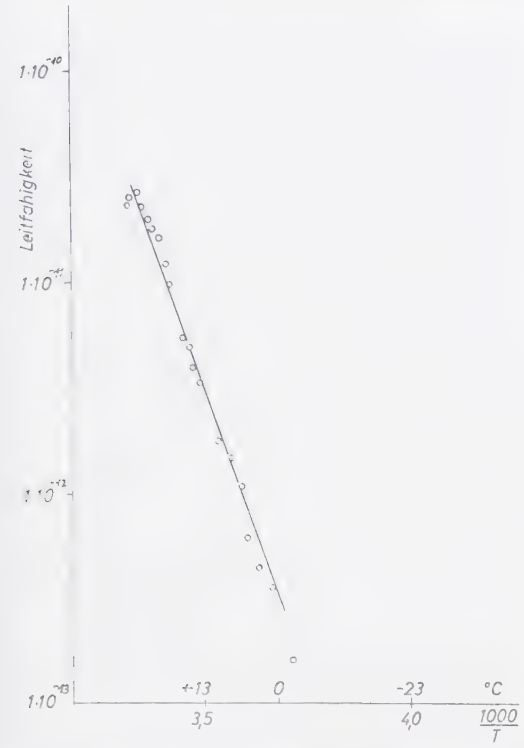


Abb. 2. Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit gereinigter (dialysierter) Gelatine mit einem Wassergehalt von 0,04 g-Mol auf 100 g Trockenprotein bei einer Feldstärke von 110000 V/cm

Abb. 3. Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit einer Agfa-Gelatinefolie (für Farbfilter) mit einem Wassergehalt von 0,3 g-Mol auf 100 g Trockenprotein bei einer Feldstärke von 37000 V/cm

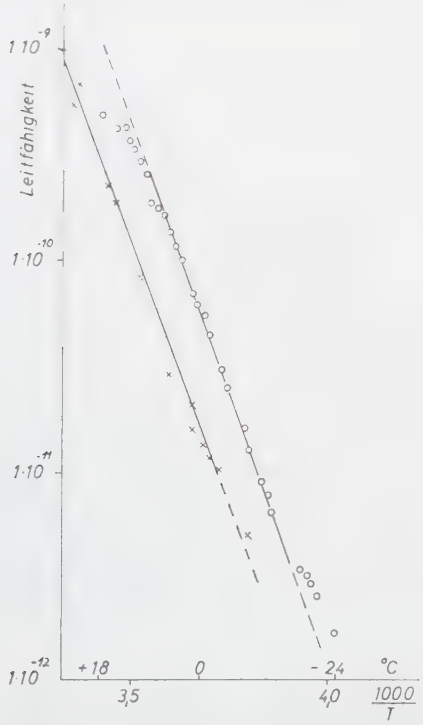


Abb. 4. Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit einer Agfa-Gelatinefolie (für Farbfilter) mit einem Wassergehalt von 0,37–0,4 g-Mol auf 100 g Trockenprotein bei einer Feldstärke von 15000 V/cm

Diskussion der Meßergebnisse im Zusammenhang mit der Frage nach dem Mechanismus von Energie- und Ladungswanderung in Proteinen

Bei hoher Feldstärke (> 50000 V/cm), bei niedrigem H_2O-Gehalt (< 1 g-Mol auf 100 g Protein) und bei niedriger Temperatur ($< 20°$C) scheint der Leitfähigkeitsmechanismus der Gelatine Ähnlichkeit mit dem von Eis zu haben; denn wir finden hier für Gelatine denselben Wert des Temperaturinkrements B der Leitfähigkeit wie für Eis (21 kcal/mol).

Aus unseren Versuchen an Eis zogen wir die Schlußfolgerung[10]), daß bei Eis (im Gegensatz zu Wasser) eine hohe Wahrscheinlichkeit für die Bildung von Ketten aus einsinnig orientierten (polarisierten) Molekülen besteht; durch solche Ketten kann ein Proton mit anomal hoher Schnelligkeit hindurchgehen, so daß innerhalb einer solchen Kette das Proton viel beweglicher ist als sogar in flüssigem Wasser. Inzwischen hat, unabhän-

gig hiervon, M. Eigen[13]) durch direkte Messungen nachgewiesen, daß die Protonenbeweglichkeit in Eis um ein Vielfaches die in Wasser übersteigt.

Der nunmehr unmittelbar geführte Nachweis der hohen Protonenbeweglichkeit in Eis ist von besonderer Bedeutung für das Ziel, das wir uns gesetzt haben. Schon aus den Leitfähigkeitseigenschaften organischer Isolatoren (insbesondere bei hohen Feldstärken) schlossen wir auf die Möglichkeit der Entstehung von „Kanälen", in welchen eine Ladungsübertragung über große Strecken möglich ist. Aber die Ketten aus orientierten Wasserstoffbrücken, mit denen wir es beim Eis zu tun haben, haben in ihrer chemischen Struktur bereits eine unmittelbare Beziehung zu den Strukturen und Prozessen, die auch bei Proteinen vorliegen können. Die Übereinstimmung der Werte des Temperaturinkrements B der Leitfähigkeit bei Eis und bei wasserarmer Gelatine könnte daher tiefere Gründe haben.

Die Versuche von King und Medley an Gelatine (und anderen Proteinen) mit nicht zu geringem Wassergehalt haben gezeigt, daß die Leitfähigkeit hier protonischen Charakter hat. Da überdies sowohl nach den Versuchen von King und Medley, wie nach unseren die Leitfähigkeit der Gelatine maßgeblich durch den Wassergehalt bedingt ist, kann man annehmen, daß auch bei geringeren Wassergehalten die Leitfähigkeit vorwiegend protonischer Natur ist. Außerdem kann man einiges über die spezielle Rolle des Wassers in den betrachteten Fällen sagen. Die Gelatineproben, mit denen wir zu tun hatten, enthalten von null bis zu einem Molekül Wasser auf ein Aminosäuremolekül. Bei Wassergehalten dieser Größenordnung haben wir es nicht mit „freiem" Wasser zu tun, sondern mit Wasser, das „strukturell" ans Protein gebunden ist[14–17]). Die Wassermoleküle sind hier „fixiert", „immobilisiert". Außerdem weisen frühere Untersuchungen über den Einbau von Wasser in Protein darauf hin, daß die Wassermoleküle an die polaren Gruppen CO und NH gebunden werden[15–18]), wobei diese Bindung unter Teilnahme von Wasserstoffbrücken geschieht. Die Ähnlichkeit zwischen Eis und wasserhaltigem Protein erstreckt sich also nicht nur auf das Vorhandensein von immobilisierten Wassermolekülen in beiden Fällen, sondern auch auf den Charakter der chemischen Bindung, die die Wassermoleküle und Protonen an ihren Plätzen festhält. (Derselbe Charakter des Wassereinbaues wird auch bei Polyamiden angenommen, wofür auch die begrenzte Quellbarkeit dieser Stoffe, sowie der Einfluß des Wassers auf deren dielektrische Eigenschaften spricht[19, 20]). Es ist daher nicht erstaunlich, daß bei nicht zu hohen Temperaturen wir eine Parallelität zwischen der Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit von wasserhaltigem Protein einerseits und von Eis andererseits beobachten.

Man kann sich verschiedene Arten der Bindung zwischen H_2O-Molekülen und den Gruppen CO und NH vorstellen. Das H_2O-Molekül kann eine Brücke bilden zwischen zwei benachbarten CO- und NH-Gruppen, die in ein und derselben Polypeptidkette liegen. So ergibt sich ein „Kurzschließen" der CO-NH-Gruppen entlang der Polypeptidkette. Aber man kann sich auch vorstellen, daß das H_2O-Molekül sich zwischen der CO-Gruppe einer Polypeptidkette und der NH-Gruppe einer anderen Polypeptidkette anordnet. In diesem Fall bilden die H_2O-Moleküle Brücken quer zu den Polypeptidketten. Wie dem auch sei, die nativen Proteine enthalten 2–3 Wassermoleküle pro Aminosäuremolekül. Also muß man bei der Diskussion der „Leitfähigkeit" des Proteinmoleküls, d. h. seiner Fähigkeit zur Energie- und Ladungsfortleitung, nicht Strukturbilder von wasserfreiem Eiweiß betrachten, das in der lebenden Natur nicht existiert, sondern Strukturbilder, welche das in nativem Protein enthaltene, strukturell gebundene Wasser berücksichtigen.

Selbst wenn man der Übereinstimmung der B-Werte für Eis und für wasserhaltiges Protein keine besondere Bedeutung beimißt, so besteht doch kein Zweifel, daß bei Eis einerseits und beim wasserhaltigen nativen Proteinmolekül andererseits einige gemeinsame Züge vorliegen, die für die uns interessierende Frage wesentlich sind.

[13]) M. Eigen, Angew. Chem. **68**, 494 (1956); [vgl. auch M. Eigen, Z. Elektrochem. **59**, 986 (1955)].

[14]) N. Riehl, Hoppe-Seylers Z. physiol. Chem. **281**, 73 (1944).

[15]) Wo. Pauli, E. Valko, Kolloidchemie der Eiweißkörper, 157–169 (Dresden und Leipzig 1933).

[16]) A. G. Passynski und R. S. Tschernjak, Berichte der kolloidchemischen Tagung (russ.) **1952**, S. 5.

[17]) S. N. Putilowa, Berichte d. kolloidchemischen Tagung (russ.) **1952**, S. 16.

[18]) A. M. Bushwell, W. H. Rodebusch, M. F. Roy, J. Amer. Chem. Soc. **60**, 2444 (1938).

[19]) W. O. Baker, W. A. Jager, J. Am. Chem. Soc. **64**, 2171 (1942).

[20]) W. O. Baker, Advancing Fronts in Chemistry, Vol. I, High Polymers (New York 1945).

Beachtenswert ist bei Gelatine auch das Auftreten des Wien-Poole-Effektes (Zunahme der Leitfähigkeit mit der Feldstärke) bereits bei Feldstärken von 50000 V/cm. Durch das Anlegen eines starken elektrischen Feldes kommt man nämlich den Verhältnissen näher, die in einem Proteinmolekül auftreten, wenn in ihm (oder an ihm) ein Ion bzw. Dipol (etwa infolge Einstrahlung oder chemischer Reaktion) auftritt; denn im Augenblick der Entstehung des Ions gelangen die umliegenden Atome in die Wirkungssphäre eines elektrischen Feldes sehr hoher Stärke (10^5–10^6 V/cm). Diese hohe Feldstärke ist es, die die „durchschlagartige", weitreichende Ladungsverlagerung längs einer bestimmten Bahn im Proteinmolekül bewirkt. Die experimentell festgestellte Zunahme der Leitfähigkeit mit zunehmender Feldstärke könnte bereits eine makrophysikalische Manifestation dieser durchschlagartigen Ladungsverlagerungen sein.

Der von uns aus dem Verhalten des Eises gezogene Schluß von der Bildung der Ketten aus einsinnig polarisierten H_3O-Molekülen (orientierten H-Brücken) kann man auch auf das wasserhaltige Makromolekül eines nativen Proteins übertragen[21]). Aus denselben Gründen müssen auch im Proteinmolekül Ketten aus polarisierten H-Brücken entstehen, wenn ein äußeres elektrisches Feld genügender Feldstärke anwesend ist oder eine freie Elementarladung, die infolge Bestrahlung oder infolge eines chemischen Prozesses entstanden ist. Bei Anwesenheit solcher Ketten kann die Fortleitung eines Protons längs der Kette durch das ganze Proteinmolekül mit großer Schnelligkeit und ohne Aufwendung wesentlicher Aktivierungsenergie vonstatten gehen.

Zur Klarstellung der Bedeutung unserer Schlüsse über den Mechanismus der protonischen Ladungs- und Energiewanderung im Proteinmolekül muß man noch auf folgendes hinweisen: Man könnte der Meinung sein, daß die Fähigkeit des Proteinmoleküls, Ladungen fortzuleiten, keine direkte Beziehung zur Energiewanderung in dem Sinne, in dem wir diesen Begriff verstehen, hat. Elektrisch leitend ist auch die wässerige Phase, die das Proteinmolekül im lebenden Gewebe umgibt; man könnte die Frage stellen, warum der „Leitfähigkeit" des Proteinmoleküls eine besondere Rolle zugeschrieben werden soll, wo doch die wäßrige Phase um das Proteinmolekül herum eine nicht mindere Leitfähigkeit liefert. Die Antwort auf diesen Einwand besteht in folgendem: Das Wesen der Sache liegt nicht im Vorliegen der Leitfähigkeit als solcher, sondern in ihrem Mechanismus. Bei der Leitfähigkeit der wässerigen Phase finden gar keine Prozesse statt, die man als Energiewanderung bezeichnen könnte. Die Portionen der wandernden Energie haben hier die Größenordnung kT. Die Energie des elektrischen Feldes verteilt sich auf viele Teilchen und Freiheitsgrade, verwandelt sich in Wärme und dissipiert. Hier erfolgt nur eine Ladungswanderung, aber keine Energiewanderung. Wenn in wässeriger Phase ein Ion entsteht, so wird die hierzu aufgebrachte Energie (sofern nicht gewöhnliche Diffusion mitwirkt) nur über geringe Strecken weitergeleitet, während in größeren Abständen vom Ion seine Wirkung mit dem Quadrat der Entfernung abfällt. Ein ganz anderes Bild haben wir, wenn die Ladungs- und Energiefortleitung nach dem Mechanismus erfolgt, den man – gemäß unseren Ergebnissen – für die Protonenfortleitung längs einer Kette einsinnig polarisierter Moleküle in Eis oder in wasserhaltigem Protein annehmen muß. Hier überträgt sich die Ionisation über große Strecken ohne Dissipation der Energie. Wir haben oben schon vielfach von einer Ladungsübertragung durch „Kanäle" oder vom „durchschlagartigen" Charakter der Ladungsfortleitung gesprochen. Der Ausdruck „Durchschlag" sollte hervorheben, daß die Energie bei Prozessen solcher Art ohne allmähliche Zerstreuung im Raume fortgeleitet wird, sondern als Ganzes auf irgendeinem bestimmten Weg bis zu einem Akzeptor gelangt, der sie aufnimmt. Die Ladungswanderung ist zwar eine notwendige, aber nicht ausreichende Bedingung für die Energiewanderung dieses Typs.

Das erhaltene Bild der Fortleitung von Energie und Ladung im Protein bietet einige Vorteile gegenüber den früheren Vorstellungen. Erstens gibt es gar kein wasserfreies Protein in der lebenden Natur, so daß das für wasserfreies Protein entworfene Schema nicht völlig der Wirklichkeit entsprechen kann. Zweitens aber stößt dieses ohne Berücksichtigung des im Proteinmolekül enthaltenen Wassers aufgestellte Schema auf einige Schwierigkeiten bei der Anwendung auf Energiewanderungsfragen. Gemäß diesem Schema[8]) kann die Übertragung von Ladung und Energie nur einmalig erfolgen.

[21]) Im Zusammenhang mit der Bedeutung der Wasserstoffbrücken für Leitungsvorgänge sei noch auf die folgenden Arbeiten verwiesen: A. Gierer und K. Wirtz, Ann. Physik (6), **6**, 257 (1949); F. Halla und W. R. Ruston, Z. Elektrochem. **59**, 525 (1955).

Damit alle Protonen sich wieder auf die ursprüngliche Lage „umschalten", muß erst ein Durchgang der Ladung in rückwärtiger Richtung stattfinden. Das ist unbefriedigend; denn diese Bedingung bildet ein Hindernis bei der Erklärung enzymatischer Prozesse mit Hilfe der Energiewanderung. Es wäre nicht verständlich, wieso die Enzymwirkung eines Enzymmoleküls sich beliebig oft wiederholen kann. Dieses Hindernis entfällt aber, wenn man die Anwesenheit immobilisierten Wassers im Proteinmolekül berücksichtigt und sich an die hinsichtlich des Eises gezogenen Schlüsse erinnert. Wie früher dargelegt, erfolgt nach dem Durchgang eines Protons durch die Kette orientierter Moleküle eine Desorientierung, ein „Zerfall" der Kette; es stellt sich der ursprüngliche Zustand ein, und der ganze Prozeß kann von neuem beginnen. Aus den Absolutwerten der Leitfähigkeit von Proteinen mit einem Wassergehalt, der dem Wassergehalt nativer Proteinmoleküle entspricht, kann man ausrechnen, daß ein solcher Prozeß sich in der Sekunde vielfach an ein und demselben Proteinmolekül abspielen kann. Für eine genaue Berechnung der „Regenerationsgeschwindigkeit" des Prozesses müßte man sichere und genaue Unterlagen über die Struktur nativer Eiweißmoleküle und über die Verteilung von H_2O-Molekülen in diesen besitzen.

Zusammenfassung

1. Die Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit reiner Gelatine mit geringem Wassergehalt (0–0,6 g-Mol H_2O auf 100 g Trockenprotein) läßt sich nur dann durch die Formel

$$\varkappa = \varkappa_0 \cdot e^{\frac{B}{kT}}$$

darstellen, wenn die Temperatur + 25° C nicht übersteigt und die Feldstärke verhältnismäßig hoch ist (um 50000 V/cm). Unter diesen Bedingungen ergibt sich eine gute Konstanz von B, wobei B denselben Wert hat wie bei Eis (21 kcal/Mol).

2. Es bestehen Gründe zur Annahme, daß die Übereinstimmung nicht zufällig ist, sondern darauf beruht, daß das ans Protein strukturell gebundene Wasser immobilisiert ist und daher die Protonverschiebung in ihm gemeinsame Züge mit der Protonenverschiebung in Eis hat.

3. Bei Feldstärken oberhalb 50000 V/cm zeigt die Gelatine des genannten Typs einen deutlich ausgeprägten Wien-Poole-Effekt (Zunahme der Leitfähigkeit in starken Feldern).

4. Die Energie- und Ladungswanderung in Protein-(Enzym-)-Molekülen wird als Prozeß aufgefaßt, der der Protonenbeweglichkeit in Eis wesensgleich ist.

Wissenschaftliche Kurzberichte

Kurz-Mitteilungen sichern rasch ***die Priorität.*** *Die Verantwortung für den Inhalt trägt der Autor. Erscheinungstermin ca. innerhalb 2–6 Wochen nach Einreichung. Umfang der* ***deutlich*** *(Formeln!) geschriebenen Manuskripte bis zu 2 Maschinenseiten, Abbildungen vermeiden. Sonst klischierfähige Zeichnungen mit Beschriftung in weichem Blei. Sonderdruckfreiexemplare wie bei Originalarbeiten. Manuskripte an: Prof.* ***F. H. Müller,*** *Marburg/L., Calvinstraße 14.*

Herausgeber und Verlag

From the Chemical Laboratories, University of Allahabad (India)

A Note on the Influence of Ultrasonic Waves on the Conductivity of Colloidal Solutions

By Satya Prakash and Ashim Kumar Ghosh

With 1 table

(Received December 5, 1956)

In 1939, Sata and Naruse[1]) observed that the setting time of ferric oxide sol is markedly affected by the action of supersonic waves and in 1932, Boutaric and Bouchard[2]) observed a change in opacity of sols of gum mastic and arsenious sulphide when exposed to ultrasonic waves. Similary, Bömmel[3] studied the influence of ultrasonic waves on light scattering by colloidal particles. Sata and Okuyama[4]) in 1943 observed the peptization of mercuric sulphide precipitate by supersonic waves. Sata and Ito[5]) (1942) also investigated the supersonic action on the coagulation of sols.

In the present note, we are communicating our results on the conductivities of sols before and after exposure to ultrasonic vibrations.

The following sols were investigated: –

1. Ferric hydroxide (containing 9.6 gm. of ferric oxide per litre). – It was prepared by cold hydrolysis of the ferric chloride solution, the acid of which was neutralised by addition of ammonia. It was dialysed for about a month till the dialysate was free from chloride ions.

2. Stannic hydroxide (containing 1.8 gm. of stannic oxide per litre). – It was prepared by precipitating the hydroxide by ammonia from a solution of stannic chloride. The precipitate was washed till free from electrolytes and then peptised with water and finally dialysed.

3. Cupric ferrocyanide (containing 0.366 gm. of the substance per litre). – It was prepared by precipitating cupric ferrocyanide from a solution of copper sulphate by addition of potassium ferrocyanide. The precipitate was washed with water till it passed into a clear sol, which was then purified by dialysis.

4. Prussian blue: (containing 0.15 gm. of the sub-

stance per litre). – This was prepared by precipitating prussian blue from the solutions of ferric chloride and potassium ferrocyanide and peptising the precipitate with ammonium oxalate and the sol was purified by dialysis.

5. Antimony sulphide: (containing 0.66 gm. of the substance per litre). – It was prepared by passing hydrogen sulphide through a solution of potassium antimony tartrate and purified by passing a slow stream of hydrogen and then it was finally dialysed.

6. Arsenious sulphide: (containing 3.7 gm. of the substance per litre). – It was prepared by passing hydrogen sulphide through a solution of arsenious oxide in hot water and passing an extremely slow current of hydrogen and finally purified by dialysis.

The sols were taken in a jena glass container and maintained in a bath at a constant temperature. The ultrasonic waves were passed through the sols for an hour from Mullard's high frequency ultrasonic generator working at 400 watts and a barium titanate transducer furnishing a frequency of 2 Mc/s was used.

The conductivities were determined before and after the exposure. The results are given below:

Table 1

Sol	Temperature C	Specific conductivity before exposure $\times 10^{+4}$ ohm^{-1} cm^{-1}	Specific conductivity after exposure for 1 hr. $\times 10^{+4}$ ohm^{-1} cm^{-1}
Ferric hydroxide	22.5	1.9	1.9
Stannic hydroxide	22.0	1.2	1.2
Prussian blue	23.0	3.1	3.1
Cupric ferrocyanide	21.5	4.3	4.3
Antimony sulphide	21.0	2.2	2.2
Arsenious sulphide	24.0	1.6	1.6

From the results given in the table, it would be seen that there has been no change in the conductivity values of the sols. Only in case of cupric ferrocyanide, a visual change ocurred in the appearance of the sol. It developed a characteristic reddish line out of the initial brown. In spite of the colour changes, it is significant to note that there had been no change in electrical conductivities.

These experiments were carried out with the expectation that the colloidal systems, when vigorously shaken with ultrasonic waves, would either give out some of the adsorbed ions or in some cases may further imbide free ions from the dispersion medium. In the former case we would have expected an increase in conductivity while in the latter a decrease; but we have not been able to observe either, which shows that between the colloidal micelles and the free ions there has been no exchange in either direction during the course of the ultrasonic irradiation. In this connection, it is interesting to note, as has been observed by Sata and Ito (loc. cit.), that the coagulation values of sols like mercuric sulphide, arsenious sulphide, cadmium sulphide, mastic, vanadium pentoxide and ferric hydroxide by electrolytes like sodium chloride suffered no change when exposed to supersonic waves.

Further work is in progress in this direction.

References

1) Sata, N. and N. Naruse, Kolloid-Z. **89**, 341–344 (1939).

2) Boutaric, A. and J. Bouchard, Bull. Soc. Chim. **51**, 543–549 (1932).

3) Bömmel, H., Helv. Phys. Acta **21**, 289–298 (1948).

4) Sata, N. and H. Okuyama, Bull. Chem. Soc. (Japan) **18**, 331–337 (1943).

5) Sata, N. and S. Ito, Bull. Chem. Soc. (Japan) **17**, 4–9 (1942).

Aus dem Scientific Research Institute, Ltd. 31 Kamifuji (Hongo), Tokyo (Japan)

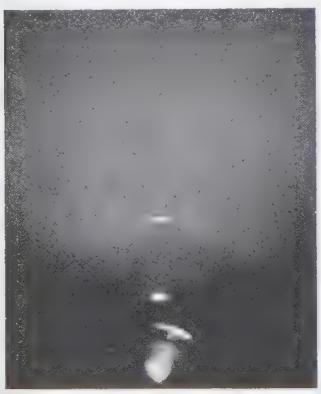
Untersuchung des thermalen Verhaltens des Klebemittels durch Elektronenbeugung

Von Sh. Yamaguchi

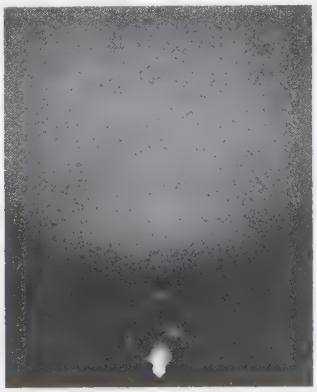
Mit 3 Abbildungen

(Eingegangen am 23. Januar 1957)

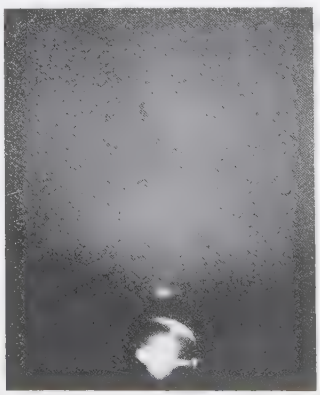
Als Versuchsprobe diente eine mit einem Klebemittel „Araldite" (Ethoxylin Resin, Ciba Ltd. Switzerland) beschmierte Oberfläche von rostfreiem Stahl. Sie lieferte Abb. 1, die eine regelmäßige Orientierung der Kettenmakromoleküle zeigt. Diese Orientierung deutet auf eine Wechselwirkung, auf eine spezielle Adhäsion zwischen den Makromolekülen und dem Substrat hin (1). Eine zur makroskopischen Substratoberfläche



1



2



3

Abb. 1. Orientierung des Klebemittels. Wellenlänge: 0,0276 Å. Kameralänge: 495 mm. Positiv ca. 2fach nachvergrößert – Abb. 2. Schmelzen bei Temperaturen von ca. 80° C – Abb. 3. Erneute Orientierung bei Rückkehr zu Temperaturen von ca. 15° C

senkrechte Periode schätzt man aus Abb. 1 auf 4,2 Å. Sie entspricht dem längsten C-C- oder C-O-Abstand in den $C\text{-}C_6H_5$-, $O\text{-}C_6H_5$-, $(CH_2)_2\text{-}O\text{-}CH_3$- und $(CH_2)_3\text{-}O$-Radikalen, der sich in den Makromolekülen findet. Abb. 1 wurde mit möglichst schwacher Elektronenstrahlung aufgenommen, um Temperaturerhöhung des Objektes zu vermeiden (2).

Wenn die angewandte Elektronenstrahlung ungefähr zweimal stärker als bei Abb. 1 gewählt wird, verändert sich das Streudiagramm wie Abb. 2. In Abb. 2 sind die Interferenzen diffuser bzw. verschwinden. Dies beruht darauf, daß sich die Temperatur des Objektes infolge Elektronenbombardements auf über 80° C erhöht (Schmelzpunkt von Araldite: ca. 80°).

Abb. 3 wurde an derselben Stelle der Probe wie Abb. 1 und 2 beobachtet, nachdem sie ohne Elektronenbelichtung während ungefähr 30 Minuten sich wieder auf Zimmertemperatur (15° C) abgekühlt hatte. Man stellt Wiederherstellung der Orientierung des Klebemittels fest. Die Epitaxie des Klebemittels auf dem Substrat bei thermischer Beanspruchung ist also reversibel. Man könnte diese Erscheinung als Thermotropie, analog zur Thixotropie, bezeichnen. Dieses thermische Verhalten von Araldite scheint einer typischen Eigenschaft von Klebemitteln zu entsprechen.

Schrifttum

1) Yamaguchi, S., Kolloid-Z. **148**, 174 (1956).
2) Yamaguchi, S., Z. angew. Physik **8**, 221 (1956).

Buchbesprechungen

The Principles of Chemical Equilibrium. With Applications in Chemistry and Chemical Engineering. (Die Grundgesetze des chemischen Gleichgewichts. Mit Anwendungen in der Chemie und in der Chemie-Ingenieur-Technik.) Von K. G. Denbigh-Cambridge. 491 Seiten mit 47 Abbildungen und 15 Tabellen (London 1956, Cambridge University Press.) Preis: geb. 42 s.

Das Buch ist für fortgeschrittene Studierende geschrieben, welche die Grundvorlesung in Physikalischer Chemie gehört haben. Der Untertitel ist etwas irreführend, weil er den Eindruck erweckt, es würde vorwiegend die Anwendung der thermodynamischen Gesetze auf chemisch-technische Prozesse behandelt. In Wirklichkeit liegt das Schwergewicht der Darstellung ganz auf der Theorie, während die Anwendungsbeispiele eher zur Illustration dienen.

Teil I des Buches bringt auf etwa 100 Seiten die Hauptsätze der Thermodynamik und ihre Beschreibung mit Hilfe der thermodynamischen Funktionen. Die Darstellung ist so sorgfältig, sauber und didaktisch geschickt, daß die Lektüre – nicht trotz, sondern gerade wegen des hohen Niveaus – viel Freude macht. Dies gilt auch für den folgenden, im Umfang größten Teil II, in welchem die spezielle Thermodynamik der Phasengleichgewichte – leider unter Verzicht auf die Grenzflächenerscheinungen – und der chemischen Vorgänge behandelt wird.

Anschließend gibt der Autor auf nur etwas über hundert Seiten in Teil III eine sehr bemerkenswerte Einführung in die statistische Mechanik, und zwar gleich vom Standpunkt einer konsequenten Quantenstatistik aus. Auch in diesem Kapitel freut man sich über die Sorgfalt, mit der der Verfasser die Grundannahmen herausstellt und die verschiedenen statistischen Methoden gegeneinander abgrenzt. Diese werden dann auf ideale Gase, ideale Festkörper und reguläre Lösungen angewandt, freilich unter Beschränkung auf die äußeren Freiheitsgrade der Moleküle. Die Fermi- und Einstein-Bose-Statistiken werden nicht behandelt. Ein kurzer Abriß über die chemische Reaktionsgeschwindigkeit beschließt das äußerst lesenswerte Buch. K. Neumann (Gießen)

Einführung in die Kristallographie. Von W. Kleber-Berlin. 312 Seiten mit 316 Abbildungen und 44 Tabellen. (Berlin 1956, Verlag Technik.) Preis: geb. DM 21,—.

An diesem Lehrbuch sieht man recht deutlich, daß die „klassische Kristallographie", d. h. Kristallgeometrie und -morphologie, ein im wesentlichen abgeschlossenes und in seiner Dogmatik erstarrtes Gebiet ist. Erst die physikalische Chemie der Kristalle hat ihm neue Impulse gegeben. So genügen dem vorliegenden Lehrbuch 113 Seiten für die Darstellung der klassischen Kristallographie (Teil I, Kristallstrukturlehre und Kristallmorphologie), aber es benötigt 184 Seiten zur Darstellung der Kristallchemie (Teil II) und Kristallphysik (Teil III), womit die 3 Hauptkapitel des Buches gekennzeichnet sind. Teil II beschreibt die Bindungsarten, die kristallchemischen Grundgesetze (Isomorphie usw.) und die Gitterarten. Teil III enthält die physikalischen Eigenschaften der Kristalle (Mechanik, elektrische und magnetische Eigenschaften, Optik und die Röntgenographie der Kristalle), wobei Verf. sich bemüht, eine „morphologisch-strukturelle Betrachtungsweise aller Erscheinungen am Objekt Kristall" zu geben und deren Eigenschaften von der Morphologie und der Struktur her darzustellen. Für seinen Charakter als einführendes Lehrbuch ist es außerordentlich inhaltsreich; es ist verständlich und klar geschrieben. Wesentliche mathematische Kenntnisse werden nicht vorausgesetzt. Es enthält in kurzer Form selbst neueste Forschungsergebnisse (z. B. Ferroelektrizität von $BaTiO_3$, Spiralwachstumstheorie usw.). Der Anhang enthält eine Übersicht über die wichtigste (auch fremdsprachliche) Buchliteratur und einige wenige prinzipielle Einzelarbeiten aus der Zeitschriftenliteratur. Ein ausführliches Inhaltsverzeichnis beschließt das Buch. Die Interferenzfarbtafel stammt von Beljankin-Petrow. Die Ausstattung des Buches ist vorzüglich; es ist als einführendes Lehrbuch, aber selbst als Nachschlagebuch für den Nichtfachmann sehr zu empfehlen. E. Gruner (Mettlach/Saar)

The Dynamics of Living Protoplasm (Die Dynamik lebenden Protoplasmas). Von L. V. Heilbrunn-Philadelphia, Penna. V, 327 Seiten mit 64 Abbildungen und 4 Tabellen (New York 1956, Academic Press, Inc.). Ohne Preisangabe.

In diesem seinen jüngeren Mitarbeitern in die Hand gelegten Buche, das in mancher Hinsicht die vor bald 30 Jahren geschriebene Monographie „The Colloid Chemistry of Protoplasm" (Berlin 1928) in erneuter Form herausbringt, wird mit vollem Erfolg zu zeigen versucht, was die heutige

Kenntnis der Kolloidik des Zellinhalts zur Interpretation mancher zellphysiologischer Probleme zu leisten vermag. Bei dieser Zielsetzung interessiert den Verf. das Plasma nur im Vitalzustande, ohne daß er aber alle Seiten von dessen Tätigkeit diskutierte. Das einleitende Kapitel erörtert Kolloid- und Polymerchemie, die Komplexität des „Plasmakolloids" und die Notwendigkeit immer noch weiterer Fakta. Osmotische und Permeabilitätsbefunde werden sehr kritisch genommen, das elektrochemische Potential dagegen hoch bewertet. Die folgenden Kapitel besprechen sodann die Viskosität des Protoplasmas, seine Ausbildung als Gel, des Verf.s „Oberflächenpräzipitationsreaktion" und die plasmatische Gerinnung – alles die Kolloidik grundlegend berührende Themen. Den Beschluß bilden Kapitel mit physiologischen Gegenständen, wie Muskelkontraktion, Nervenerregung, Weiterleitung von Reizen, Zellteilung und deren Unterdrückung, Stimulation und Anästhesie und Kolloidtheorien dazu, sowie den steady state oder nach Walter B. Cannon (The Wisdom of the Body, New York 1939) die zellulare Homöostase. Es hat einen eigenen Reiz, zu verfolgen, wie Verf. diesen Begriff auf die Zelle anwendet und unter Aufgreifen von Befunden aus dem ganzen Buche zu einer Homöo- oder Biostase des Protoplasmas modifiziert (vgl. auch schon in seiner „Outline of General Physiology", 3rd ed., Philadelphia 1952). Schließlich folgen in einem kurzen Kapitel 15 Thesen über den Stand unseres Wissens zu den aufgegriffenen Fragen, welche ebenso wie manche Hinweise in den vorangehenden Kapiteln eine Fülle von Anregungen zu Fortsetzung und Ausbau einschlägiger Untersuchungen aufzeigen, auch wenn – mit des Verf.s Worten – diese jüngeren Forschern zu einer Ermunterung gedachten Sätze zu Ergebnissen führen sollten, die nicht immer mit den heutigen Ansichten des Verf.s in Einklang zu bringen sind. 32 Seiten für die allerdings teilweise lückenhafte Bibliographie (selbst Untersuchungen von Forschern am gleichen Wirkungsorte fehlen hier) und Register der Autoren und der Sachgegenstände beschließen das erfreulich sauber gedruckte und ausreichend illustrierte Buch. H. H. Pfeiffer (Bremen)

Pharmacological and Chemical Synonyms (Pharmakologische und chemische Synonyma). Herausgegeben von E. E. J. Marler-Amsterdam. 85 Seiten (Amsterdam 1956, Excerpta Medica). Preis: brosch. $ 3.50.

Eine besondere Schwierigkeit für den Leser der medizinischen und pharmazeutischen Weltliteratur liegt darin, daß für ein chemisches Individuum meist eine große Zahl verschiedener Synonyma und Warenzeichen verwendet wird. Die vorliegende Schrift gibt eine, wie durch Stichproben festgestellt wurde, sehr sorgfältig bearbeitete und vollständige Zusammenstellung; sie ermöglicht damit, sehr schnell festzustellen, welche Substanz gemeint ist und welches Handelspräparat ihr gegebenenfalls gleichzusetzen ist. Interesse an dieser Gegenüberstellung, die eine oft empfundene Lücke ausfüllt, werden neben Kliniken und wissenschaftlich interessierten Ärzten vor allem Apotheker, pharmazeutische Chemiker und Pharmakologen haben.
H. Böhme (Marburg/Lahn)

ASTM Bibliographical Abstracts on Redeposition of Soil on Cotton Fabric (Literaturbericht über das Wiederaufziehen von Schmutz auf Baumwollgewebe). 32 Seiten (Philadelphia 1956, American Society for Testing Materials). Preis: brosch. $ 1.

Das Heft beginnt mit einer Zusammenfassung der wichtigsten Ergebnisse der bisher erschienenen Literatur über das Thema. Im theoretischen Teil wird besonders darauf hingewiesen, daß zwischen dem Suspendiervermögen für den Schmutz und der Unterdrückung des Aufziehens des Schmutzes auf das Textilmaterial nur in sehr beschränktem Maße Beziehungen bestehen. Bei der Besprechung der Verfahren zur Messung des Aufziehens von Schmutz werden im allgemeinen die Methoden, bei denen sauberes Textilmaterial in einer künstlich mit Schmutz beladenen Flotte bewegt wird, denjenigen vorgezogen, wo sauberes und angeschmutztes Textilmaterial zusammen gewaschen werden. Über die Frage, inwieweit Laborteste mit Erfahrungen des praktischen Waschens übereinstimmen, liegen nur wenige Literaturangaben vor. Die zitierten Veröffentlichungen stammen aus den Jahren 1909 bis 1945. Jedem Zitat wird eine kurze Inhaltsangabe beigegeben. H. Lange (Düsseldorf)

Zur Besprechung eingegangene Bücher

(Besprechung vorbehalten)

Audubert, R. et S. de Mende-Paris: **Les principes de l'électrophorèse.** 201 Seiten mit 102 Abbildungen (Paris 1957, Presses Universitaires de France). Preis: brosch. ffr 1500.—.

Burkart, W.-Karlsruhe: **Modernes Schleifen und Polieren.** 2. Auflage. 250 Seiten mit 170 Abbildungen und 11 Zeichnungen (Saulgau 1956, Eugen G. Leuze Verlag). Ohne Preisangabe.

Houwink, R.-Delft (Herausgeber): **Chemie und Technologie der Kunststoffe, Band II: Herstellungsmethoden und Eigenschaften.** 3. Auflage. XVI, 700 Seiten mit 180 Abbildungen (Leipzig 1956, Akademische Verlagsgesellschaft Geest & Portig K.G.). Preis: geb. DM 51.—.

XV. Internationaler Kongreß für reine und angewandte Chemie. Hauptvorträge und Sektionshauptvorträge, gehalten in Lissabon, 8.—16. 9. 1956 (Experientia Supplementum V). 240 Seiten mit zahlreichen Abbildungen (Basel und Stuttgart 1956, Birkhäuser Verlag). Ohne Preisangabe.

Jones, G. O.-London: **Glass** (Methuen's Monographs on Physical Subjects). VI, 119 Seiten mit 20 Abbildungen (London 1956, Methuen & Co., Ltd.). Preis: geb. 8s. 6d.

Levin, E. M-New York, H. F. McMurdie-New York and F. P. Hall-Syracuse, N. Y.: **Phase Diagrams for Ceramists.** 286 Seiten mit 809 Abbildungen (Columbus, Ohio 1956, The American Ceramic Society). Preis: geb. $ 10.—

Manegold, E.-Höxter i. W.: **Allgemeine und angewandte Kolloidkunde.** Band 1. 925 Seiten mit 464 Abbildungen (Heidelberg 1956, Straßenbau, Chemie und Technik Verlagsgesellschaft m. b. H.). Preis: kpl. pro 2 Bde. geb. DM 260,—.

Meldau, R.-Berlin: **Handbuch der Staubtechnik. Band 1: Grundlagen.** 2. Auflage. 345 Seiten mit 161 Abbildungen (Düsseldorf 1956, VDI-Verlag). Preis: geb. DM 28,50 (Mitglieder des VDI erhalten 10% Nachlaß).

Münster, A.-Frankfurt a. M.: **Statistische Thermodynamik.** XI, 852 Seiten mit 195 Abbildungen (Berlin-Göttingen-Heidelberg 1956, Springer-Verlag). Preis: geb. DM 138,—.

Physikalische Abhandlungen aus der Sowjetunion. Halbleiterphysik, Folge I. 60 Seiten mit 28 Abbildungen (Leipzig 1957, Akademische Verlagsgesellschaft Geest & Portig K.G.). Preis: kart. DM 7,50.

Selawry, A. und O. Selawry-Stuttgart: **Die Kupferchlorid-Kristallisation in Naturwissenschaft und Medizin.** Mit einer Einführung in die kristallographischen Grundlagen von A. Neuhaus-Bonn. XI, 232 Seiten mit 131 Abbildungen, 11 Tafeln und 32 Tabellen (Stuttgart 1957, Gustav Fischer Verlag). Preis: geb. DM 43,—.

Referate

2. Grundwissenschaften

a) Physik

Hill, T. L. (Naval Medical Research Institute, Bethesda, Maryland, USA). **Oberflächendiffusion und Wärmetranspiration in feinen Rohren und Poren.** (J. Chem. Phys. **25**, 730–735, 1956.)

Es wird die Frage untersucht, inwieweit der Oberflächentransport beim Durchgang eines Gases bei geringem Druck durch enge Rohre oder Poren den Dichtegradienten beeinflußt, und es wird dafür ein Modell entworfen, das feste und lokalisierte Adsorption annimmt. Wenn die Radien der Rohre oder Poren mehrere hundert Å-Einheiten betragen, ist das Ausmaß des Oberflächentransportes etwa gleich dem des Gastransportes. Bei Abwesenheit eines Temperaturgradienten hat der Oberflächentransport nur einen geringen Einfluß auf den Druckgradienten, dieser übersteigt jedoch den gewöhnlichen Gradienten (Wärmetranspiration) beträchtlich infolge des Oberflächentransportes, wenn ein Temperaturgradient quer durch das Rohr oder die Pore vorhanden ist.

J. Rasper (Frankfurt a. M.)

Fendler, H. G. und A. H. Stuart (Inst. f. phys. Chem. d. Univ. Mainz). **Adsorptionseffekte als Fehlerquellen bei Lichtstreuungsmessungen.** (Makrom. Chem. **21**, 193–226, 1956.)

Die Einflüsse der Adsorption von Hochpolymeren aus den Lösungen auf Lichtstreuungsmessungen wurden untersucht. Am Beispiel der Adsorption an Glaswolle und Glaspulver ließ sich eine Konzentrationserniedrigung und Molekulargewichtsabnahme infolge selektiver Adsorption feststellen. Als weiterer Effekt tritt beim Schütteln der Lösungen ein Abbau der Kettenmoleküle auf, ebenso nehmen beim Filtrieren von Lösungen Konzentration und Molekulargewicht durch Adsorption im Filter ab. Besonders bei Präparaten mit breiter Molekulargewichtsverteilung erfolgen Molekulargewichtsänderungen durch selektive bzw. Austausch-Adsorption. Durch diese verschiedenen Behandlungen werden auch Viskositätszahl und Fällungspunkt der Lösungen erniedrigt. Filtrieren setzt das Zentrifugenmittel des Molekulargewichts stark herab, das Zahlenmittel ändert sich kaum. Auch dies ist eine Bestätigung für die selektive Adsorption im Filter.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Narshimham, G. (Dept. of Chem. Eng., Laxminarayan Inst. of Technol., Nagpur Univ., Nagpur, Indien). **Die Bewegungsgleichung eines kugelförmigen Teilchens in einem Zentrifugalfeld.** (J. phys. Chem. **60**, 1476–1480, 1956.)

Die Bewegungsgleichung für ein sedimentierendes Teilchen im Zentrifugalfeld wurde unter Berücksichtigung der Strömung und Wirbelbildung gelöst. Weiter wurden Ausdrücke zur Berechnung der Maximalgeschwindigkeit für kontinuierliche Zentrifugen abgeleitet. Bei der Entwicklung des analytischen Ausdruckes für die Sedimentation eines Teilchens bei Wirbelbildung wurde eine geeignete Grenzbedingung berücksichtigt, die der Tatsache Rechnung trägt, daß das Teilchen nacheinander durch Strömungs- und Ruhezonen fällt, in denen verschiedene Kraftfelder auf es einwirken, bevor der gesamte Wirbelwiderstand voll wirksam wird. Dieser Gesichtspunkt ist offensichtlich von früheren Bearbeitern übersehen worden.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

b) Physikalische Chemie

Oda, Y. und T. Yawataya (Res. Lab. Asahi Glass Co. Ltd. Benten-cho, Tsurumi-ku, Yokahoma Japan). **Die Transport-Zahl für Ionenaustauscher-Membranen.** (Bull. Chem. Soc. Japan **29**, 673–679, 1956.)

Auf 2 Methoden wurden die Transportzahlen durch Ionenaustauschermembranen experimentell bestimmt, nämlich durch Berechnung aus der Messung des Membranpotentials und ferner auf analytischem Wege durch Markierung der Konzentrationsänderung, die in der durch die Membranen getrennten Lösung bei laufendem Durchtritt entsteht. Die erstere „Hittorfsche Überführungszahl" ist wesentlich kleiner als letztere, die eigentliche Überführungszahl. Die Differenz zwischen beiden Größen wird durch die Annahme einer Leitungsübertragung innerhalb der Poren des Austauscherharzes erklärt. Der elektro-osmotische Wasserübergang durch die Membran wird an Hand eines Vergleiches zwischen den Ergebnissen der volumetrischen und gravimetrischen Messungen diskutiert.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Laidler, K. J. (Dept. of Chem., Univ. of Ottawa, Canada). **Allgemeine Gleichungen für den stationären Zustand bei durch Enzyme oder anderweitig katalysierten Reaktionen.** (Trans Far. Soc. **52**, 1374–1382, 1956.)

Für ein allgemeines Reaktionsschema, das sich auf viele Arten von katalysierten Reaktionen anwenden läßt, wurden die Gleichungen für den stationären Zustand abgeleitet. Im Falle der Enzymreaktion bildet das Enzymmolekül E mit jeder der beiden reagierenden Substanzen Komplexe ES und ET, sowie den Komplex EST mit beiden gleichzeitig. Die daraus abgeleiteten Gleichungen sind ziemlich kompliziert; die Bedingungen, unter denen eine Vereinfachung möglich ist, werden diskutiert. Die Ausdrücke lassen sich auf die verschiedensten Situationen anwenden, wie z. B.: Zwei Substrat-Systeme, Inhibierung durch Substrat sowie Inhibierung und Aktivierung, gleichgültig, ob diese miteinander konkurrieren oder nicht.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Voorn, M. J. (van't Hoff-Lab., Univ. of Utrecht, Niederlande.) **Komplex-Coacervation. IV. Thermodynamische Berechnungen an Vierkomponenten-Systemen.** (Recueil **75**, 925–937, 1956.)

Die Donnan-Gleichungen werden für den Fall der Komplex-Coacervation abgeleitet und für einen einfachen Fall diskutiert. Der Einfluß des Mischungsverhältnisses von 2 Poly-Elektrolyten auf die Komplex-Coacervation wird berechnet.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Voorn, M. J. (van't Hoff-Lab., Univ. of Utrecht, Niederlande). **Komplex-Coacervation. V. Versuche über die Verteilung der Salze. Vergleich zwischen Theorie und Experiment.** (Recueil **75**, 1021 bis 1030, 1956.)

Das Verhältnis zwischen der Salzkonzentration (KCl) im Coacervat und in der damit im Gleichgewicht stehenden Flüssigkeit wurde für das System Gelatine-Kalium-arabinat experimentell bestimmt. Im Coacervat war die KCl-Konzentration größer. Die vom Autor früher entwickelte Theorie wird mit den vorliegenden experimentellen Daten verglichen. E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Dray, S. und K. Sollner (Lab. of Phys. Biol., Natl. Inst. of Arthritis and Metab. Diseases, Natl. Insts. of Health, Bethesda, Md., USA). **Ein experimenteller Test in Drei- und Vier-Ionen-Systemen mit permselektiven Membranen der Theorie der dynamischen Polyionen-Potentiale an Membranen mit idealer Ionen-Selektivität.** (Biochim. Biophys. Acta **22**, 220–225, 1956.)

Eine früher abgeleitete Gleichung für die dynamischen Polyionenpotentiale an Ionenaustauschermembranen mit idealer Ionenselektivität wurde an einer Reihe von Drei- und Vierionensystemen nachgeprüft. Ferner wird eine Methode zur Voraussage des Gültigkeitsintervalles einer Gleichung für die Potentiale in Systemen aus m Ionen bei gleicher Membran beschrieben.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

O'Connor, D. J. (Chem. Dept., Univ. of Melbourne, Australien). **Neue Methode zur Beschreibung elektrokinetischer Daten.** (Recueil **75**, 938 bis 942, 1956.)

Die Brauchbarkeit des elektrokinetischen Quotienten $\zeta D/4\pi\eta$ für die Beschreibung der Eigenschaften der Doppelschicht durch die experimentell bestimmten Größen wird diskutiert. Es wird gezeigt, daß $\zeta D/4\pi\eta$ in elektrostatischen Einheiten ausgedrückt dem reziproken Wert der magnetischen Induktion in e. st. E., also dem magnetischen Fluß/cm² entspricht. Als Einheit hierfür wird die Größe G (= 1 Gouy) definiert.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Jensen, L. H. (Department of Anatomy, School of Medicine, University of Washington). **Die Kristallstruktur von n-Dodekansäurehydrazid.** (J. Am. Chem. Soc. **78**, 3993–3999, 1956.)

Das Kristallgitter besteht aus Doppelschichten von Molekülen, wobei die Kohlenwasserstoffketten senkrecht zur Schichtebene orientiert sind. Die Kopfenden der Moleküle sind in der Doppelschicht zueinandergekehrt und durch NH · · · N-Bindungen untereinander verknüpft. Parallel zur Schichtebene erfolgt in der einen Richtung eine Verknüpfung durch NH · · · O-Bindungen, so daß jede Doppelschicht aus parallelen Molekülbändern zusammengesetzt ist. Die Atomabstände und die Winkel zwischen den Bindungsrichtungen werden eingehend diskutiert. H. Lange (Düsseldorf)

Nordwall, H. J. und L. A. K. Staveley (Inorganic Chemistry Laboratory Oxford). **Die Bildung und Kristallisation einfacher organischer und anorganischer Gläser.** (Trans. Far. Soc., **52**, 1207 bis 1215, 1956.)

Verschiedene Substanzen erstarren beim Abschrecken oder beim Aufdampfen auf tiefgekühlte Oberflächen in einem glasartigen Zustand. Die so hergestellten Gläser werden langsam erwärmt, und es wird gezeigt, daß bei den folgenden Substanzen eine Temperatur T_D bestimmt werden kann, bei welcher spontan Wärme entwickelt wird: Äthanol, Toluol, p-Xylol, Pyridin, Ammoniak, Methylamin, Methylchlorid und Zinntetramethyl. Bei anderen Substanzen, wie Benzol, CS_2, Cyclopentan und Methylendichlorid konnte eine solche Temperatur nicht beobachtet werden. Wieder andere Substanzen zeigen zwar eine Wärmeentwicklung, deren Auswertung jedoch durch Polymorphie erschwert wird. Die Differenzen zwischen T_D und dem Schmelzpunkt betragen 35 bis 160 °C, während die entwickelten Wärmemengen zwischen 30 und 1% des Betrages der entsprechenden Schmelzwärme liegen. Ist die entwickelte Wärmemenge groß, so befindet sich die betreffende Substanz in einem glasartigen Zustand, und die Temperatur T_D ist die Temperatur, bei welcher die Entglasung beginnt. Ist die Wärme dagegen nur gering, so kann die Substanz unvollständig kristallisiert oder mikrokristallin vorliegen. Stets ermöglicht T_D aber eine Abschätzung der Temperatur, bei welcher die molekulare Beweglichkeit so groß ist, daß eine Reorganisation des Festkörpers erfolgen kann.

W. Krull (Berlin-Dahlem)

Ferroni, E. u. G. Gabrielli (Istituto di Chimica Fiscia dell' Università di Firenze, Firenze, Italia). **Bestimmung der Gleichgewichtskonstanten durch Oberflächenspannungsmessungen.** (J. Chem. Phys. **60**, 1258–1260, 1956.)

Aus dem Zusammenhang zwischen der Konzentration eines gelösten Komplexes und der Oberflächenspannung (berechnet aus der Differenz zwischen dem Mittelwert der Oberflächenspannungen der einzelnen Komponenten und der gemessenen Oberflächenspannung) wird eine allgemeine Methode zur Bestimmung der scheinbaren Gleichwichtskonstanten für den Komplex entwickelt. Für das System $J_2 + C_2H_5OH + CCl_4$, dessen Oberflächenspannung beim Molaritätsverhältnis 1:1 (J_2:C_2H_5OH) ein Minimum zeigt, wird ein Wert für diese Konstante von 1,239 gefunden, der sehr gut mit dem Ergebnis anderer Autoren und anderer Methoden übereinstimmt.

J. Rasper (Frankfurt a. M.)

Prager, St. (Department of Chemistry, University of Minnesota, Minneapolis, Minnesota USA). **Periodische Ausfällung.** (J. Chem. Phys. **25**, 279–283, 1956.)

Die Ausfällung eines Stoffes aus seiner Lösung durch ein Fällungsreagenz geschieht nicht gleichförmig, sondern vollzieht sich in Banden (Liesegang-Ringen) mit dazwischen liegenden klaren Zonen. Auf der Grundlage eines von Ostwald vorgeschlagenen Modells wird hier die periodische Präzipitation theoretisch unter Einführung einiger Vereinfachungen interpretiert. In Übereinstimmung mit experimentellen Befunden ergeben die Berechnungen, daß das Verhältnis der Anfangsabstände zweier aufeinanderfolgender Ringe schnell konstant wird. J. Rasper (Frankfurt a. M.)

Fragstein, C. von, J. Meingast u. N. Koch (2. Phys. Inst. der Univ. Köln a. Rh.). **Herstellung von Solen einheitlicher Teilchengröße und Ermittlung ihrer optischen Eigenschaften.** (Forschungsber. Nordrhein-Westf., Naturw. Nr. 147, 1955.)

Im Bereich der Teilchengrößen zwischen 40 und 220 mμ wurden an Goldsolen Streulichtmessungen mit einer nach Zimm (J. Chem. Phys. **16**, 1099, 1948) gebauten Apparatur vorgenommen. In allen Fällen, die rechnerisch und experimentell erfaßt werden konnten, war die Übereinstimmung zwischen Experiment und Miescher Theorie hinsicht-

lich der Winkelabhängigkeit des Streulichtes vorzüglich, wobei elektronenmikroskopische Aufnahmen zur Standardisierung herangezogen wurden. Auch der Absolutvergleich ergab eine Übereinstimmung bis auf etwa 2%.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Frisch, H. L. (Department of Chemistry, University of Southern California, Los Angeles 7, California USA). **Gasdurchtritt durch Membranen infolge gleichzeitiger Diffusion und Konvektion.** (J. Phys. Chem. **60**, 1177–1181, 1956.)

Ein Versuch, den Gastransport auf der Annahme gleichzeitiger Diffusion und Konvektion zu berechnen. Es wird gezeigt, daß man aus der Geschwindigkeit des Gasdurchtritts durch poröse Membranen und aus der Verzögerungszeit sowohl strukturelle Eigenschaften der Membran, als auch Einzelheiten des Mechanismus des Gastransportes studieren kann. Es gelingt, außer der Diffusionskonstante die Gaslöslichkeit, die spezifische Konvektionsgeschwindigkeit und andere Parameter zu berechnen. Auch der Fall, daß das zwischen dem in der Membran gelösten und in den Kanälen befindliche Gas sich einstellende Gleichgewicht (Lösungsgleichgewicht) vernachlässigt wird, sowie die Temperaturabhängigkeit des Permeabilitätskoeffizienten werden untersucht.

J. Rasper (Frankfurt a. M.)

Barr, T. A. (University of Georgia, Athens, Georgia, USA). **In Silbermembran-Osmometern beobachtete osmotische Druck-Erscheinungen.** (J. Chem. Phys. **25**, 669–673, 1956.)

Silbermembranen, die durch Ätzung von Silber-Zink-Legierungen hergestellt wurden, sind semipermeabel für einige Kettenpolymere vom Molekulargewicht 400-600000. In wäßrigen Lösungen von Polyäthylenglykolen erscheint daher infolge Diffusion von gelösten Molekülen durch die Membran der osmotische Druck als eine Funktion von $K \cdot M^{\alpha}$, wobei K und α positive Zahlen sind, statt von $R \cdot T/M$, wie es die Thermodynamik verlangt. Auf dieser Basis können Diffusionskoeffizienten für die Diffusion von Polyäthylenglykolen durch Membranen berechnet werden. Ähnliche Untersuchungen an Polystyrolen zeigen, daß diese Membranen semipermeabel für Polystyrole von Molekulargewichten über 500000 sind.

J. Rasper (Frankfurt a. M.)

Haase, R. (Instit. f. theoret. Hüttenkunde d. Techn. Hochsch. Aachen) und W. Jost (Instit. f. physik. Chem. d. Univ. Göttingen), **50 Jahre Nernstscher Wärmesatz.** (Naturwiss. **43**, 481–486, 1956.)

Der Literaturbericht stellt den Ausgangspunkt der Nernstschen Untersuchungen und die ursprüngliche Form des Wärmesatzes dar und behandelt dann dessen Präzisierung und Erweiterung durch Planck und die in der Folge erzielte Fortentwicklung der molekularstatistischen Theorie, untersucht Nernsts Satz der Unerreichbarkeit des absoluten Nullpunktes und befaßt sich außer mit kondensierten Mischphasen und Gasen schließlich mit konventionellen Entropiewerten.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

Isihara, A. u. R. Koyama (Department of Physics, University of Tokyo, Tokyo, Japan). **Theorie verdünnter Lösungen von Hochpolymeren (das Perlenhalsbandmodell).** (J. Chem. Phys. **25**, 712–716, 1956.)

Für den zweiten Virialkoeffizienten des osmotischen Druckes A_2 von Kettenpolymerlösungen wird unter Bezug auf die Theorien von Flory-Krigbaum und Grimley ein Ausdruck abgeleitet, der die Molekulargewichtsabhängigkeit wiedergibt. Unter Berücksichtigung der Wechselwirkungen zwischen den Kettensegmenten erhält er folgendes Aussehen: $A_2 = \frac{4\,N \cdot v}{M^2} \cdot f$ wenn N der Polymerisationsgrad, v das Volumen der Polymermoleküle und f ein Gestaltsfaktor sind. Allgemeiner kann geschrieben werden: $A_2 = K \frac{\zeta^3}{M^{\frac{1}{2}}}$, wobei ζ den Volumeneffekt einschließt und nach Flory eine Funktion des Molekulargewichtes ist. Die Temperaturabhängigkeit von A_2 wird ebenfalls erklärt.

J. Rasper (Frankfurt a. M.)

c) Anorganische Chemie

Schwab, G.-M. und B. Wahl (Physik.-chem. Instit. Univers. München, Sophien Str. 11). **Beiträge zur Struktur der organismischen Kieselsäure.** (Naturwiss. **43**, 513–514, 1956.)

Etwa vorkommende Doppelbrechung ist als variable Stäbchendoppelbrechung poröser Körper zu deuten. Nach Debye-Scherrer-Diagrammen liegt weder Kristallinität, noch optische Aktivität vor. Ansätze zu mikrokristalliner Ordnung sind nachweisbar, doch sind die Körper zum Unterschied von Quarzglas von Mikroporen (10–100 Å) durchsetzt.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

Spalaris, C. N. (Eng. Dept., Gen. Elec. Co., Richland, Wash., USA). **Die mikroskopische Struktur von künstlichem Graphit.** (J. phys. Chem. **60**, 1480–1483, 1956.)

Durch Aufnahme der Stickstoff-Adsorptions-Desorptionsisothermen wurden die Oberflächeneigenschaften von künstlichem Graphit untersucht. Die Änderung in der Oberflächenausdehnung, die Verteilung der Porengröße und die Dichte des Graphits wurden als Funktion der Oxydation bestimmt. Es wird geschlossen, daß das Bindemittel bei der Graphitherstellung die Hauptverantwortung für die Mehrzahl der vorliegenden Poren trägt. Die Variation in der Porengrößenverteilung mit zunehmender Oxydation muß eine Rolle bei der Geschwindigkeit und oder dem Mechanismus der Graphitoxydation spielen.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

d) Organische Chemie

Pierre, L. E. St. und Ch. C. Price (Department of Chemistry, University of Notre Dame, Philadelphia, Penns.). **Die Polymerisation von Propylenoxyd bei Raumtemperatur.** (J. Am. Chem. Soc. **78**, 3432–3436, 1956.)

Unter Atmosphärendruck läßt sich Propylenoxyd bei Raumtemperatur mit gepulvertem KOH als Katalysator leicht zu einem Polymeren mit einem Molekulargewicht von 3000–5000 polymerisieren. Das Polymere besitzt einen großen Anteil Allyläther- bzw. Propenylätherendgruppen, deren Entstehung diskutiert wird. Wie Messungen der reduzierten Viskositäten von 4%igen Lösungen der Polymeren ergaben, entstehen schon bei niedrigen Umsätzen Produkte mit hohem Molekulargewicht, das sich bei weiter fortschreitendem Umsatz des

Monomeren nur noch wenig erhöht. Der Polymerisationsverlauf wird deshalb als Kettenmechanismus interpretiert.

Das Polypropylenoxyd wird bei 270° in Stickstoffatmosphäre, insbesondere in Gegenwart von Toluolsulfosäure, zersetzt. Es werden flüchtige Produkte abgespalten, unter denen Propionaldehyd und Dimethyldioxan nachgewiesen wurden.

Bei Einwirkung von β-Strahlen wird das Polymere unter Abspaltung von Wasserstoff und anderen Gasen zersetzt. A. Giller (Wiesbaden)

Boissonnas, R. A., St. Guttmann, J.-P. Waller und P. A. Jaquenoud (Lab. f. Org. u. Pharm. Chem., Univ. Genève, u. Abt. f. Pharm. Chem., Sandoz A. G., Basel, Schweiz). **Synthese eines Polypeptides mit ACTH-artiger Struktur.** (Experientia 12, 446–448, 1956.)

Die Synthese eines Icosapeptides wird beschrieben; diese Substanz ist aus den zwanzig ersten Aminosäuren des N-Endes eines ACTH-Moleküls aufgebaut. Dieses synthetische Produkt besitzt eine schwache ACTH-Wirkung.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Roberts, E. M. C. und R. V. Lawrence (Naval Stores Station, US Department of Agriculture, Olustee, Florida). **Die Vorkommen von Dextropimarinal und Isodextropimarinal in handelsüblichem Naturharz.** (J. Am. Chem. Soc., **78**, 4087–4089, 1956.)

Die Gegenwart von Dextropimarinal und Isodextropimarinal in gewöhnlichen Naturharzen aus ca. 90% P. elliotti und 10% P. palustris wurde durch Isolierung der korrespondierenden Säuren nachgewiesen. Durch Oxydation der aus dem Harz (gum rosin) gewonnenen Carbonylfraktion mit CrO_3 unter milden Bedingungen entstand zunächst eine Mischung der Resinate, aus der die Säuren abgetrennt wurden. Das Vorliegen von Aldehyden in der Carbonylfraktion wird durch den positiven Ausfall der Prüfung nach Tollens, das Infrarotspektrum und die Oxydation mit CrO_3 bewiesen.

A. Giller (Wiesbaden)

Schauenstein, E. (Graz). **Über die Reaktion ungesättigter Verbindungen mit dem Wasser** (Naturwiss. **43**, 372, 1956.)

Daß ungesättigte, praktisch wasserunlösliche Verbindungen mit luftfreiem, reinstem dest. Wasser unter bestimmten Bedingungen wasserlösliche Produkte ergeben können, wie mittels des Spektrums der Ultrarot-Absorption, der Hydroxydzahl, der Papierchromatographie und des KJO_4-Stärke-Testes nachzuweisen ist, wird an Linolsäure und deren Äthylester, sowie an Lipoiden menschlichen Serums gezeigt. H. H. Pfeiffer (Bremen)

f) Biologie und Medizin

Seshachar, B. R. u. P. B. Padmavathi (Dept. of Zool., Univ. of Mysore, Central College, Bangalore, India). **Chromatographische Analyse der ungeschlechtlichen und Konjugationsstadien der Ciliate Blepharisma undulans (Stein).** (Naturwiss. **43**, 450–451, 1956.)

Die Anwendung der Technik auf saure Hydrolysate beider Stadien ergibt einen geschätzten Gesamt-N-Gehalt von 2,5 mg/ml für die geschlechtliche, nur 1,5 mg für die ungeschlechtliche Form und viele weitere Unterschiede bei den 14 festgestellten Aminosäuren. H. H. Pfeiffer (Bremen)

Stein, W. D. (London). **Die Permeabilität der Erythrocyten-Schatten.** (Expt. Cell Res. **11**, 232, 1956.) (2 S.)

An den nach Teorell (J. Gen. Physiol. **35**, 665, 1952) dargestellten Schatten menschlicher roter Zellen wird mittels der photometrischen Methode nach Orskov (Biochem. Z. **279**, 241, 1935) die Permeabilität für Glyzerin-Monoacetat, α, γ-propylen-glyzerin, Glyzerin und 1, 2, 4-butantriol, teilweise auch nach Beeinflussung durch 10^{-4} mol $CuSO_4$, gemessen. Die Versuche zeigen, daß die Schatten ganz ähnlich wie die intakten Zellen eine Permeabilitätsschranke aufweisen.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

Pokorný, J. (Prag). **Die neue Technik der Isolierung von Mykolsäure aus dem Tbc-Mycobacterium.** (Naturwiss. **43**, 374, 1956.)

Durch die beschriebene Technik sind vier Fraktionen zu erhalten (darunter eine mit der analytisch reinen Säure), die alle mittels Verteilungs-Papierchromatographie bestätigt werden.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

Schaefer, H. u. O. Schanne (Physiol. Inst. d. Univ. Heidelberg). **Membranpotentiale von Einzelzellen in Gewebekulturen.** (Naturwiss. **43**, 445, 1956.)

Gemessen wird mit Gleichspannungsverstärker mit nachgeschaltetem Elektronenstrahloszillographen und vorgeschaltetem Kathodenverstärker; die Apparatur mit 3 m KCl-Elektroden (Widerstand 20–40 MΩ) erlaubt definierte Punktionen an Einzelzellen. Die Potentiale verändern sich mit relativ langer Zeitkonstante. Sie sind von Zelle zu Zelle verschieden, vor allem auch bei deren verschiedener Lage zueinander. Das niedrige Potential isoliert liegender Zellen wird mit Membranschädigung gedeutet. Das Potential der Carcinomzellen und Fibroblasten steht glatten Muskeln näher als Nerven- und quergestreiften Muskelzellen, ist auch höher als beim Froschepithel.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

Meß, E. (Pflanzenphys. Inst. d. Freien Univers. Berlin). **Kritische Untersuchungen zur kolorimetrischen Bestimmung der isoelektrischen Punkte einzelner Zellbestandteile fixierter pflanzlicher Gewebe.** (Protoplasma **47**, 189–216, 1956.)

Für das physiologische Zellgeschehen bedeutungsvoll ist die Lage des IEP der Zellbestandteile (s. Ref. in Abderhalden, Handb. d. biol. Arbeitsmeth., V/2, 1563, 1929); hier dazu kritische Versuche mit dem Farbstoffpaar (ebend. S. 1572) Säurefuchsin/Methylenblau. Durch Vorbehandlung mit Säuren, Oxydationsmitteln und Schwermetallverbindungen wird am Modell (Gelatine) der IEP nach dem Neutralpunkt verschoben. Von Einfluß sind ferner das Alter der Farblösungen, deren Konzentration, Temperatur, Einwirkungsdauer, Pufferungsart, ja das benutzte Farbstoffpaar ebenso wie die gewählte Fixierungsweise. Anwendung der Befunde auf Oberhautzellen von *Allium*-Zwiebeln auch nach der Methode mit nur einem Farbstoff (Acridinorange). H. H. Pfeiffer (Bremen)

Keller, R. (Madison Foundation for Biochemical Research, New York). **Elektropolare Farbstoffe im elektrischen Organ.** (Protoplasma **47**, 139–144, 1956.)

Nach supravitalen Färbungen an Schnitten des elektrischen Organs und flammenphotometrischer

Messung elektrostatischer Ladungen an ihm handelt es sich um die bisher stärkste nachgewiesene Kathode, welche mit Säureindikatoren farblos oder basenfarben, mit Reduktionsmitteln schwarz wird und mit diphasischen Fluoreszenzfarbstoffen in fast unübertroffener Weise hell aufleuchtet; sie reduziert Ferrisalz und bezeichnet eine der stärksten Na-Akkumulationen. Auch beim Absterben verhalten sich die Färbungsergebnisse fast wie im Vitalzustande. Erneut tritt Verf. dafür ein, daß stoffliche Bewegungen zwischen den Zellen nicht von elektrischen Ladungen der Membranen, sondern von Coulomb-Kräften des Plasmas herrühren. Wichtig erscheint ihm die Ergänzung der Tageslicht- durch Fluoreszenzmikroskopie.
H. H. Pfeiffer (Bremen)

Kaho, H. (Hamburg). **Untersuchungen über die antagonistische Wirkung der Mono- und Disaccharide sowie der mehrwertigen Alkohole bei der Wirkung von Säuren auf das Pflanzenplasma II.** (Protoplasma **47**, 164–188, 1956.)

Die untersuchten Xylose, Arabinose, Glukose, Fruktose, Mannose, Sorbose, Saccharose, Maltose, Laktose, Raffinose, Erythrit, Massit und Sorbit in 0,03–0,8 mol Konzentration wirken in gewissem Grade der Plasmaschädigung durch zahlreiche Mineral- und organische einschl. aromatischer und Aminosäuren infolge Herabsetzung der Säurepermeabilität der Plasmaoberfläche entgegen. Die Wirkung steht mit den OH-Gruppen der Zucker und mehrwertigen Alkohole in Beziehung (Bestätigung des vorangegangenen Teiles: ebend. **45**, 560–592, 1956.) H. H. Pfeiffer (Bremen)

Banfield, W. G. (National Institutes of Health, Bethesda/Maryland, USA). **Alterswechsel in der Quellungskapazität der menschlichen Achillessehne.** (J. of Geront., A., **11**, 372, 1956.)

Unter konstanten Bedingungen angestellte Bestimmungen ergeben eine Zunahme der Säurequellung bis zum 26. Jahre und nach Abnahme nochmals als Alterseffekt nach dem 60. Jahre; eine Deutung wird nicht versucht.
H. H. Pfeiffer (Bremen)

Drawert, H. u. I. Metzner (Pflanzenphysiol. Inst. d. Freien Univ. Berlin). **Fluoreszenz- und elektronenmikroskopische Beobachtungen an Cylindrospermum und einigen anderen Cyanophyceen.** (Ber. D. bot. Ges. **69**, 291–300, 1956.)

Elektive Darstellung der kernäquivalenten Zentralsubstanz mit Berberinsulfat oder Acridinorange; durch Neutralrot ist eine Vakuolisation, aber höchstens teilweise auf Kosten der Zentralsubstanz, hervorgerufen worden. Elektronenmikroskopisch werden Porengürtel in artspezifischer Menge zu Seiten der Querwandansätze nachgewiesen, trotz deutlicher Zellulosereaktion aber keine fibrillaren Strukturen gefunden.
H. H. Pfeiffer (Bremen)

Rost, G. (Physiol.-Chem. Instit. d. Humboldt-Univ. Berlin). **Zusammensetzung der Ribonucleinsäure der Retikulozyten.** (Naturwiss. **43**, 499, 1956.)

Die teils aus dem Hämolysat der Retikulozyten erhaltene, teils aus Lösung mit wäßrigem Phenol mit Äther ausgeschüttelte retikulo-filamentose Substanz ergibt die ungewöhnliche Zusammensetzung der Nucleotide als Guanyl-> Cytidyl-≫ Uridyl-, Adenylsäure.
H. H. Pfeiffer (Bremen)

Voelkel, A. (Nervenklinik Waldhaus, Berlin-Nikolassee). **Zur Beeinflussung der Zellgrenzflächenpermeabilität durch eine blutzuckersenkende Substanz (Nadisan).** (Naturwiss. **43**, 471–472, 1956.)

Das oral insulin-sparend wirkende N_1-sulfanilyl-N_2-*n*-butyl-carbamid führt intravenös zu reduzierter Grenzflächendurchlässigkeit für Elektrolyte; der Effekt muß auf gesteigerte Elektrolytgradienten der Zelle zurückgeführt werden, wie auch Versuche extrazellulärer Glukosegabe zeigen.
H. H. Pfeiffer (Bremen)

Henschler, D. (Pharmakol. Instit. d. Univ. Würzburg). **Die Cholinester der Rindermilz.** (Naturwiss. **43**, 522, 1956.)

Papier- und säulenchromatographische Beweise gegen das Vorkommen von drei Cholinestern und für die Übereinstimmung der bisherigen *F*-Komponente mit Propionylcholin; Klärung bisheriger irrtümlicher Befunde. H. H. Pfeiffer (Bremen)

Woohsmann, H. (Zool. Instit. Univ. Rostock). **Die Fällungsmetachromasie der chromotropen Substanzen der Ciliaten und Flagellaten.** (Protoplasma **47**, 37–66, 1956.)

Im Vitalversuch bei direkter Farbstoffeinwirkung untersuchte Anfärbungen des Pektins, der Trichocysten und verschiedener Gallertmassen der Objekte ergeben, daß die Bildung eines metachromatischen Komplexes gewöhnlich nur außerhalb der Zelle gelingt, höchstens unter gewissen Umständen Kerne in der Zelle sich metachromatisch färben. Die Farbstoffkonzentration übersteigt in allen Fällen jene der Vitalfärbung. Metachromatische Anfärbungen erweisen sich weithin p_H-beständig. Die janusgrün- und neutralrot-färbbaren Sole zeigen rotes bzw. grünes Streulicht und in gelartigen Komplexen Übergänge im Farbton (Dehydratation des Komplexes?). Die Deutung zieht die Cramerschen „Einschlußverbindungen" heran. H. H. Pfeiffer (Bremen)

Alcer, G. (Pflanzenphys. Inst. d. Freien Univ. Berlin). **Die Aufnahme von Harnstoff und Glyzerin durch die Pflanzenzelle in Abhängigkeit von der Acidität der Außenlösung und des Zellsaftes.** (Protoplasma **47**, 77–102, 1956.)

Nach den Modellversuchen mit Olivenöl/Ölsäure folgt die Verteilung wäßriger Harnstofflösung dem Henry-Nernstschen Satze; der Verteilungskoeffizient ist dem Ölsäuregehalt der Ölphase proportional und wird durch die C_H der wäßrigen Phase nicht wesentlich verschoben. Die Aufnahme der Versuchsstoffe durch die lebende Zelle wird nach der Deplasmolyse-Zeitmethode von der C_H des Außenmediums und des Zellsaftes beeinflußt. Puffersubstanzen können eindringen und zusätzliche osmotische Wirkungen ausüben. Beachtet werden sollten auch Jahreszeit, Standort, Bodenfeuchtigkeit und Witterung.
H. H. Pfeiffer (Bremen)

Röth, K. (Forschungsstelle d. Feinseifenwerkes Walter Rau & Co., Stuttgart-Möhringen). **Über ein neues Meßverfahren der Haut-Spreitaktivität.** (Naturwiss. **43**, 512–513, 1956.)

In einer dazu entwickelten Apparatur wird auf dünner Mineralölschicht ausgetupft, was an einem gefederten Übertragungsgriffel beim Abtupfen bestimmter Hautstellen zurückbehalten wird; vgl. den nächsten Jahrg. „Fette u. Seifen".
H. H. Pfeiffer (Bremen)

Joshi, G. V. und N. Pandit (Dept. of Biol., Wilson College, Bombay 7, Indien). **Chromatographische Studien an freien Aminosäuren, organischen Säuren und Zuckern in der Spatha von Alocacia indica Schott.** (Naturwiss. **43**, 519–520, 1956.)

Die in der Spatha der Aracee zu erwartenden Erscheinungen lebhafter Atmung und metabolischer Vorgänge der Kohlehydrate und N-haltigen Substanzen werden chromatographisch durch den Nachweis von 16 Aminosäuren, 2 Amiden, verschiedenen organischer Säuren und nur 3 Zuckern belegt.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

Eppinger, A. (Zahnärztliches Instit. Univ. Tübingen, Abt. f. physik. Chemie). **Cu-Ionen als Inhibitoren der Glykolyse bei Lactobacillus acidophilus.** (Naturwiss. **43**, 522–523, 1956.)

Die Versuche des Keimwachstums des Pilzes bei abgestufter Konzentration der Cu^{++} erklären den prophylaktischen Wert Cu^{++} abgebender Zahnzemente bei Kariesbekämpfung.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

Rummeni, G. (Instit. f. allg. Bot. d. Univ. Jena). **Untersuchungen über die Redoxpotentiale bei der lichtinduzierten oxydativen Inaktivierung der β-Indolylessigsäure.** (Ber. Dtsch. Bot. Ges. **69**, 325–336, 1956.)

Das physiologische Redoxpotential der Pflanzenzelle wird beim Belichten negativiert, und doch wird auch unter Lichtwirkung der genannte Wuchsstoff oxydativ zerstört. Aber die Geschwindigkeit seines lichtinduzierten oxydoreduktiven Umsatzes mit Redoxsystemen ist sowohl von der Aktivität einer basisch dissoziierenden Gruppe, als auch vom Dissoziationsverhältnis der reagierenden Partner abhängig, d. h. der maximale Umsatz kann im schwach bis stark sauren Bereich angetroffen werden. Zur Meßmethodik ist zu erwähnen, daß zur Vermeidung der Einwirkung des Luftsauerstoffs als dritten Reaktionspartner in hochgereinigtem Stickstoff gearbeitet wird.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

Wartenberg, A. (Instit. f. allg. Bot. d. Univ. Jena). **Kataphorese und Plasmaquellung gymnoplastischer Pflanzenzellen.** (Ber. Dtsch. Bot. Ges. **69**, 337–346, 1956.)

Fucus-Spermazellen wandern in Pufferlösungen zwischen p_H 2,5 und 8,0 anodisch (Hefezellen kathodisch). Die dabei erhaltene Kurve diskontinuierlich schwankender Geschwindigkeitsänderungen geht einer Kurve der Quellungen und Entquellungen der Zelle im gleichen Medium parallel.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

Schultze, H. E., M. Schönenberger und G. Schwick (Behringwerke, Marburg/Lahn). **Über ein Präalbumin des menschlichen Serums.** (Biochem. Z. **328**, 267–284, 1956.)

Durch Fällung, Adsorption und Zonenelektrophorese wurde ein als Präalbumin bezeichnetes Protein aus dem menschlichen Serum isoliert. Sedimentationskonstante und elektrophoretische Beweglichkeit sind deutlich anders als beim Albumin, während sein Molekulargewicht (durch Lichtstreuung bestimmt) 61000 beträgt. Sein Kohlenhydratgehalt liegt wesentlich höher als der des Albumins. Der Tryosingehalt ist etwa 50% größer als der des Albumins, während Tryptophan sogar in der zehnfachen Menge vorliegt.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Ramachandran, G. N. und M. S. Santhanam (Dept. of Phys., Univ. of Madras, Indien). **„In-vitro"-Kalzifizierung von Kollagen.** (Experientia **12**, 340–341, 1956.)

Durch Aufbewahrung einer wäßrigen Suspension von gefälltem Calziumphosphat läßt sich auf Collagenfasern eine Ablagerung von Hydroxylapatit erreichen. Der Niederschlag kann durch Auswaschen mit Wasser entfernt werden. Das Röntgenbild der Abscheidung gleicht weitgehend demjenigen des anorganischen Bestandteiles der Knochen. Nach Zugabe einer Spur Zitronensäure ist auch die Teilchengröße von derselben Ordnung wie beim Knochen.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Rondle, C. J. M. und B. J. Carman (Microbiological Res. Establishment, Ministry of Supply, Porton, England). **Diffussions-Platten aus Agar. Die Aufnahme der experimentellen Daten.** (Experientia **12**, 443–444, 1956.)

Ein Auswerteverfahren der Antigen-Antikörper-Analyse mittels der Gelée-Diffusionsmethode von Ouchterlony wird beschrieben. Die Muster des Niederschlages im Versuch werden angefärbt, und der Agar-Gelée-Nährboden mit dem Muster wird durch Austrocknung konserviert. So gefärbte und getrocknete Präparate können, visuell geprüft, als Negative oder Diapositive verwendet werden.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Norman, A. und J. W. Rowen (Dept. of Radiol., School of Med. and Atomic Energy Project, Univ. of California, Los Angeles, Cal., USA). **Auswirkungen von „in-vivo"-Bestrahlung von Bakterien-Desoxyribonukleinsäure.** (Biochim. Biophys. Acta **22**, 203–204, 1956.)

DNS aus E.coli wurde in vivo mit Röntgenstrahlen behandelt und durch die Methode der Strömungsdoppelbrechung untersucht. Selbst bei einer Dosis von 10000 r traten dabei keine Änderungen der physikalischen Eigenschaften auf. Diese Strahlenintensität würde zur Inaktivierung eines großen Teiles einer Bakterienkultur genügen, sowie zur beträchtlichen Eigenschaftsänderung bei DNS bei Bestrahlung in vitro. Diese Ergebnisse zeigen, daß in vivo E.coli gegen den indirekten Einfluß von Röntgenstrahlen gut abgeschirmt ist. Es erhebt sich die interessante Frage, wie der wirkliche Zustand von DNS in vivo ist.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Cheng, P.-Y., (California Inst. of Technol., Pasadena, Cal., USA). **Der Einfluß von L-Tryptophan auf die thermische Stabilität der Bakteriophage T 4.38.** (Biochim. Biophys. Acta **22**, 433 bis 442, 1956.)

Bei einer Konzentration von 10^{-6} m nimmt die thermische Stabilität von Phage T 4,38 (ein Stamm von T 4, der entweder L-Tryptophan, L-Tyrosin oder L-Phenylalanin als Kofaktor für die Adsorption enthält) unter Verlust von Phagen-DNS bei Einwirkung von L-Tryptophan ab. Es zeigte sich bei Verfolgung der Kinetik der Inaktivierung, daß ein Molekül Tryptophan, das an einer kritischen Stelle adsorbiert wird, genügt, um eine Viruspartikel zu destabilisieren. Die Inaktivierungsgeschwindigkeit ist stark temperaturabhängig, was das Auftreten von merklicher Konfigurationsänderung andeutet. Die Ergebnisse der durchgeführten Untersuchung stützen insgesamt die „Denaturierungstheorie" für das Adsorptions-Kofaktor-Phänomen. Weiter deuten sie an, daß ein aktives Zen-

trum eines Enzymes nur 2–3 funktionelle Gruppen zu umfassen braucht, ferner, daß eine biologisch wirksame Struktur in vivo eine wesentlich andere Aktivität als in vitro besitzen kann. Diskutiert wird die Möglichkeit zur Ausnützung des vorliegenden Tryptophaneinflusses als bequeme Möglichkeit zum Nachweis von L-Tryptophan.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Matthews, R. E. F. (Agricult. Res. Council, Virus Res. Unit., Molkno Inst., Cambridge, England), Horne, R. W. und E. M. Green (Cavendish Lab., Univ. of Cambridge, England). **Elektronenmikroskopische Beobachtungen der Periodizitäten in der Oberflächenstruktur von Tabak-Mosaikvirus.** (Nature **178**, 635–636, 1956.)

Durch elektronenmikroskopische Aufnahmen gelang der direkte Beweis für die Existenz einer 46 Å-Strukturperiode längs der Virusachse. Gleichzeitig war eine longitudinale Struktur von Graten und Bogen zu erkennen, die einen polygonalen Querschnitt für das Virusstäbchen andeutet. Dieser Befund läßt sich mit den neueren röntgenographischen Analysen nicht auf einen Nenner bringen, nach denen das Virusstäbchen einen zentralen Hohlraum von 20 Å Radius besitzt und die Nukleinsäure sich bis etwa 40 Å ausdehnt.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Schneider, F. und K. W. Mundry (Inst. f. landw. Technol. u. Zuckerind. a. d. Techn. Hochsch. Braunschweig). **Die elektronenmikroskopische Darstellung des Mosaikvirus der Zuckerrüben.** (Z. Naturforsch. **11b**, 393–394, 1956.)

Als Erreger der Mosaikkrankheit der Rüben konnte mit dem Elektronenmikroskop ein 700 mμ langes Stäbchen festgestellt werden.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Sutton, H. C. (Hugh Adam Dept. of Cancer Res., Univ. of Otago Med. School, Dunedin, Neuseeland). **Strahlungseinflüsse auf Katalase-Lösungen. 1. Kinetische Untersuchung der Inaktivierung.** (Biochem. J. **64**, 447–455, 1956.)

Die Inaktivierung verdünnter Lösungen von Katalase durch Röntgenstrahlen erfolgt nach einer Exponentialfunktion der Dosis. Sie wird durch die Zugabe von H_2O_2 verringert. Die Primär-Reaktionen des Inaktivierungsmechanismus werden betrachtet. Im Falle der Röntgenstrahlen sind die Radikale OH und/oder HO_2 die primären Inaktivierungsmittel. E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Sutton, H. C. (Hugh Adam Dept. of Cancer Res., Univ. of Otago Med. School, Dunedin, Neuseeland). **Strahlungseinflüsse auf Katalase-Lösungen. 2. Die Schutzwirkung von Komplexbildnern.** (Biochem. J. **64**, 456–460, 1956.)

Durch Komplexbildung der Eisenzentren in Katalase durch Blausäure gelang der Schutz von Lösungen dieses Enzyms gegenüber Röntgenstrahlung. Manche – jedoch nicht alle – Beweise für den Schutz durch H_2O_2 lassen sich auf ähnlicher Grundlage deuten. Ein zweiter Schutzmechanismus durch H_2O_2 muß gegenüber seinem Komplexbildungsvermögen vorwiegen. Aus spektroskopischen Untersuchungen bei Gegenwart von HCN geht hervor, daß der Proteinanteil von Katalase durch Strahlung oder Aktivitätsverlust beschädigt werden kann. Es wird geschlossen, daß der hauptsächliche inaktivierende Einfluß von Röntgenstrahlen auf Katalaselösungen in den Eisenzentren lokalisiert ist. E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

King, E. L. und C. Altman (Dept. of Chem., Univ. of Wisconsin, Madison, Wis., USA). **Eine schematische Methode zur Ableitung der Geschwindigkeitsgesetze für enzymkatalysierte Reaktionen.** (J. Phys. Chem. **60**, 1375–1378, 1956.)

Ein schematisches Verfahren zur Ableitung der Geschwindigkeitsgesetze für enzymkatalisierte Reaktionen wird beschrieben, das sich besonders für die Behandlung sehr komplizierter Mechanismen eignet. Es wird bewiesen, daß sich diese Methode auf die Ableitung des Geschwindigkeitsgesetzes für jeden Mechanismus der Enzymkatalyse ausdehnen läßt ohne Rücksicht auf die Anzahl der Substanzen mit Enzymgehalt, die daran beteiligt sind. Wechselwirkungen, die das Enzym nicht betreffen, werden hierbei nicht berücksichtigt, aber diese lassen sich auch einfacher erfassen.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

King, E. L. (Dept. of Chem., Univ. of Wisconsin, Madison, Wis., USA). **Ungewöhnliche Folgerungen aus bestimmten Mechanismen der Enzym-Katalyse.** (J. Phys. Chem. **60**, 1378–1381, 1956.)

Die einfache Folgerung aus der Theorie der absoluten Reaktionsgeschwindigkeiten, nach der die Zusammensetzung des aktivierten Komplexes einer Reaktion aus der Form des Geschwindigkeitsgesetzes folgt, läßt sich nicht auf die Ausdrücke für die Grenzgeschwindigkeit anwenden, die bei bestimmten Mechanismen für enzym-katalysierte Reaktionen vorkommen. Diese ungewöhnlichen Grenzfälle können bei solchen Mechanismen auftreten, bei denen das entstehende Produkt (und ebenso die Zurückbildung des Enzymes) auf mehr als einem Reaktionswege gebildet wird. Solche Fälle liegen dann vor, wenn a) das Enzym in großer Menge vorliegt und an einem Reaktionsgange teilnimmt, bei dem nicht die Hauptmenge des Produktes entsteht, und b) die überwiegende Form des Enzyms nicht mit einem solchen Reaktionsteilchen im Gleichgewicht steht, der an dem Reaktionsweg teilnimmt, der zu größter Ausbeute führt. Seitenwege bei enzym-katalysierten Reaktionen lassen sich deshalb nicht unabhängig voneinander in anderer Weise betrachten, als dies für Nebenreaktionen bei nicht-katalysierten Reaktionen gilt.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Miles, H. T. (Lab. of Cell Physiol., Natl. Heart Inst. Bethesda, Md., USA). **Infrarotspektren und tautomere Struktur in D_2O-Lösung einiger Pyridin-Nukleoside und -Nukleotide.** (Biochim. Biophys. Acta **22**, 247–253, 1956.)

Uridin und Uridylsäure liegen in D_2O in der Diketoform vor. Thymidin kommt in starkem Maße in der gleichen Form vor, aber wahrscheinlich tritt es auch zum Teil in der Enolform in Lösung auf. Eine definitive Zuordnung der tautomeren Struktur zu Cytidin und Cytidylsäure in der Lösung ist gegenwärtig nicht möglich, aber anscheinend liegt sie in neutraler Lösung in der Aminoform vor.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Wilbrandt, W., S. Frei u. Th. Rosenberg (Bern). **Die Kinetik des Glukosetransports durch die Membran menschlicher Erythrozyten.** (Expt. Cell Res. **11**, 59, 1956.) (8 S.)

Mittels einer differentiellen Methode durch graphische Ermittlung der Permeabilitätsrate als Funktion der Konzentration des Substrats und eines integralen Verfahrens durch Prüfung experimenteller Daten der von Rosenberg und Wil-

brandt (ebend. **9**, 49, 1955) unterschiedenen Versuchstypen beim Durchtritt von Glukose in beiderlei Richtungen entscheiden die Ergebnisse für einen einzigen Versuchstyp, welcher durch die Beziehung $dS/dt = K\left(\frac{1}{S_i} - \frac{1}{S_0}\right)$ charakterisiert wird, wenn S_i, S_0 die innere bzw. äußere Konzentration, K eine Konstante bezeichnen, die für Ein- bzw. Austritt $7 \cdot 10^{-2}$ bzw. $4 \cdot 10^{-2}$ beträgt.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

3. Grenzflächenerscheinungen

a) Grenzflächenstrukturen

Seeboth, Fr. (Düsseldorf). **Prinzipien der elektrischen Oberflächen-Meß- und Prüfgeräte.** (VDI-Z. **98**, 896, 1956.) (5 S.)

Über die zu prüfende Oberfläche wird ein Tastkopf mit einer federnden Abtastnadel geführt. Elektrische Geber wandeln die erzwungenen mechanischen Nadelschwingungen in elektrische Spannungsschwankungen um. Zwei Gruppen von Gebern sind zu unterscheiden: 1. Generatorgeber, in denen die Nadelbewegung selbst eine Spannung erzeugt, und 2. Brückengeber, in denen der Hub der Abtastnadel die Amplituden eines in einem Oszillator erzeugten hochfrequenten Stromes moduliert. Diese Meßanordnungen werden im einzelnen näher besprochen. F. Peters (Hagen/W.)

b) Grenzflächenspannung und Adsorption

Anderson, P. J. u. B. A. Pethica (Dept. of Pharmacology, The Medical School, Birmingham, und Dept. of Colloid Science, Free School Lane, Cambridge). **Die Thermodynamik des Eindringens von monomolekularen Schichten bei konstanter Fläche. 2. Teil.** (Trans. Faraday Soc. **52**, 1080 bis 1087, 1956.)

Wird in eine wäßrige Phase, auf der sich ein monomolekularer Film von Cetylalkohol befindet, Na-Dodecylsulfat hineingebracht, so nimmt der Spreitungsdruck des Filmes um einen Betrag $\Delta\Pi$ zu. Diese Erscheinung ist auf ein Eindringen des Dodecylsulfates in den Film zurückzuführen. $\Delta\Pi$ wurde als Funktion der Dodecylsulfatkonzentration c bei drei verschiedenen Temperaturen bei stets gleicher Oberflächenkonzentration des Cetylalkohols gemessen. Mit Hilfe einer im 1. Teil (Pethica; Ref. Kolloid-Z. **140**, 183) entwickelten Theorie über die Anwendung der Gibbsschen Adsorptionsgleichung auf den vorliegenden Fall wird zudem die Oberflächenkonzentration Γ des in den Film eingedrungenen Dodecylsulfats berechnet. Mit Hilfe von Gleichungen, die zu diesem Zweck abgeleitet wurden, werden die molaren Eindringungswärmen berechnet, und zwar erhält man aus $(\partial \log c/\partial T)_\Gamma$ die isosterische, aus $(\partial \log c/\partial T)_{\Delta\Pi}$ die integrale Eindringungswärme.

H. Lange (Düsseldorf)

Reyerson, L. H. und L. E. Peterson (School of Chemistry, University of Minnesota, Minneapolis USA). **Die Sorption von Gasen durch feste Polymere. I. Die Sorption von Ammoniak durch Nylon. II. Die Sorption von Chlorwasserstoff durch Nylon.** (J. Phys. Chem. **60**, 1172–1176, 1956.)

Sorptionsisothermen von NH_3 bei — 31,3° und 30,4°, ferner von HCl bei — 78,9°, 0° und 20° an Nylon wurden gemessen. NH_3 wird nur schwach sorbiert, offenbar an denjenigen CO-Gruppen, die keine H-Brückenbindungen mit benachbarten NH-Gruppen eingegangen sind. Wesentlich stärker ist die Aufnahme von HCl. Bei — 78,9 werden schon bei sehr geringem Druck 2 Mol HCl pro Mol NH-Gruppen sorbiert und selbst im Hochvakuum nur äußerst langsam wieder abgegeben. Bei 0° und 20° gilt dasselbe, jedoch nur für 1 Mol HCl pro Mol NH-Gruppen. Die HCl-Aufnahme bewirkt eine Vergrößerung des Faserdurchmessers. Die Faserlänge nimmt mit steigendem HCl-Gehalt zunächst ab, oberhalb 1 Mol HCl pro Mol NH-Gruppen jedoch wieder zu. Die Röntgenbeugungsringe werden bei der HCl-Sorption schärfer und bleiben es auch bei anschließender Desorption. Aus diesen Ergebnissen wird geschlossen, daß HCl in die gesamte Faser eindringt, dabei alle H-Brückenbindungen an den NH-Gruppen unter Hydrochloridbildung aufhebt, und daß dabei eine Reorientierung der Kettenmoleküle eintritt.

H. Lange (Düsseldorf)

Meller, A. (Res. Lab. of Australian Paper Manufacturers Ltd., Melbourne, Australien). **Die logarithmischen Geschwindigkeitsgleichungen und die Kinetik der Chemisorption.** (Monatsh. f. Chem. **87**, 491–497, 1956.)

Eine „logarithmische Geschwindigkeitsgleichung" für Chemisorption wird abgeleitet und ihre begrenzte Gültigkeit erläutert. Die umfangreiche Anwendbarkeit, die Taylor und Thon (J. Amer. Chem. Soc. **74**, 4169, 1952) der logarithmischen Gleichung zuschreiben, wird überprüft, und es ergibt sich, daß diese Gleichung nur eine annähernde und begrenzte Gültigkeit und Anwendbarkeit im Gebiete der Chemisorption von Gasen und Festkörperoberflächen besitzt.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Haydon, D. A. und J. N. Phillips (Dept. of Phys. Chem., King's Coll., London, England). **Der Einfluß von Spuren-Elektrolyten auf die Grenzflächenspannungen an der Grenzfläche Öl/Seifenlösung.** (Nature **178**, 813–814, 1956.)

Es wird über Untersuchungen des Verhaltens der Grenzflächenspannung von Seifenionen an der Grenzfläche Petroläther/Wasser berichtet. Dabei wurde ein Effekt beobachtet, der den Zusammenhang zwischen den von Cockbain auf der einen und Salley und Mitarbeiter und Bradley auf der anderen Seite als gültig gefundenen Formen der Gibbsschen Gleichung für oberflächenaktive Elektrolyte herzustellen vermag. Die Diskrepanz konnte auf die unterschiedliche Reinheit des von den einzelnen Autoren verwendeten Wassers zurückgeführt werden. E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Newns, A. C. (Courtaulds Ltd., Research Laboratory, Maidenhead, Berks.). **Die Kinetik der Sorption und Desorption von Wasser bei einer regenerierten Cellulose.** (Trans. Far. Soc., **52**, 1533 bis 1545, 1956.)

Für die Untersuchung verwendet wird ein durch Verseifung von Celluloseacetat mittels alkoholischer Natronlauge gewonnener Cellulosefilm. Wie bei anderen hochpolymeren Stoffen bei Temperaturen unterhalb der Einfriertemperatur lassen sich die Meßergebnisse als Folge einer Koppelung von Diffusions- und Relaxationsvorgängen deuten (vgl. z. B. das System Aceton/Celluloseacetat; Bagley und Long, J. Amer. Chem. Soc. **77**, 2172, 1955).

Es zeigt sich, daß während der Sorption der Zu-

wachs an freier Energie in einen Anteil zerlegt werden kann, der auf die durch innere noch nicht aufgehobene Spannungen gehemmte Quellung entfällt, sowie in einen Anteil, der auf den Mischungsvorgang nach völliger Relaxation dieser hemmenden Kräfte entfällt.

A. Sippel (Freiburg i. Br.)

c) Elektrische Grenzflächenerscheinungen

Dray, S. und K. Sollner (Lab. of Phys. Biol., Natl. Inst. of Arthritis and Metab. Diseases, Natl. Inst. of Health, Bethesda, Md., USA). **Ein experimenteller Test in Zwei-Ionen-Systemen mit permselektiven Membranen über die Theorie der dynamischen Polyionen-Potentiale an Membranen mit idealer Ionen-Selektivität.** (Biochim. Biophys. Acta **22**, 213–219, 1956.)

Eine früher abgeleitete allgemeine Gleichung für die dynamischen Polyionenpotentiale an Ionenaustauschmembranen mit idealer Ionenselektivität wird in expliziter Form für Zwei-Ionen-Potentiale dargestellt. Ihre Gültigkeit wurde an zwei verschiedenen Systemen aus 2 Kationen bzw. 2 Anionen, bei verschiedenen permselektiven Membranen, verschiedenen Paaren an kritischen Ionen und verschiedenen Konzentrationen dieser Ionen in den beiden Lösungen nachgeprüft.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Hirsch-Ayalon, P. (Central Institute for Nutrition Res. T.N.O., Utrecht, Niederlande). **Das Verhalten von Membranen zwischen Elektrolytlösungen. IV. Elektrochemisch aktive Niederschläge in Membranen; das Membranpotential für die Bariumsulfat-Cellophan-Membran.** (Recueil **75**, 1065 bis 1079, 1956.)

Imprägnierte Membranen zeigen Besonderheiten wie Membranpotentiale und Permeabilität. Das spezielle Verhalten solcher Membranen wurde am Beispiele einer $BaSO_4$-Cellophan-Membran untersucht. Das Membranpotential für diese Anordnung wird auf verschiedene Weise durch die verschiedenen Elektrolyten in den angrenzenden Lösungen bestimmt. Unter den gegebenen Bedingungen ist die Membran für Ba^{++} und SO_4^{--} undurchlässig, während H^+ und OH^- ungehindert durchtreten können. E. Ühlein (Frankfurt a. M.

4. Kolloide Systeme

a) Dispersionen

Watelle, G. (Laboratoire de Physique, Faculté des Sciences, Dijon, Frankreich). **Untersuchung der Flockung eines Soles durch einen hydrolysierten Elektrolyten.** (J. Chim. Phys. **53**, 732–743, 1956.)

Die Untersuchung der Flockung eines nativen Hydrosoles (AgCl) im Entstehungszustande durch eine Kupferacetatlösung läßt zwei instabile Zonen erkennen. Es konnte die Hypothese bestätigt werden, nach der diese Erscheinung auf die Anwesenheit eines kolloidalen Hydrolysenproduktes ($Cu(OH)_2$) im Elektrolyten zurückzuführen sei. Als wesentliche Stützen werden folgende Untersuchungen erwähnt:

1. Die Bestimmung der im Kupferacetat vorliegenden Hydroxydmenge als Funktion der Aktivität der Kupferionen.

2. Der Vergleich dieses Wertes mit der Konzentration des gleichen Hydroxydes, die in Mischungen aus $Cu(NO_3)_2 + NaOH$, bzw. $CuSO_4 + NaOH$ vorkommt, da diese, dem Sol zugesetzt, den gleichen Effekt hervorrufen.

Eine Interpretation des Flockungsmechanismus auf Grund der experimentellen Beobachtungen wird gegeben.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Holmberg, R. W., K. A. Kraus und J. S. Johnson (Oak Ridge Natl. Lab., Chem. Div., Oak Ridge, Tenn., USA). **Hydrolytisches Verhalten von Metall-Ionen. VIII. Ultrazentrifugierung von Wismut-III in Perchlorat-Lösung.** (J. Amer. Chem. Soc. **78**, 5506–5510, 1956.)

Wismut-III-perchloratlösungen wurden bis zur Einstellung des Sedimentationsgleichgewichtes ultrazentrifugiert, wobei man nacheinander p_H-Wert, die Konzentration des Begleitelektrolyten ($NaClO_4$) und des Wismuts variierte. Im p_H-Bereich von 1 bis 2, wo starke Hydrolyse des Wismuts auftritt, wurde ein monodisperses hydrolytisches Polymer vom Polymerisationsgrad 5 oder 6 gefunden. Dieses bildet anscheinend mit Perchlorationen in beträchtlichem Ausmaße Komplexe.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Mirnik, M., F. Flajšman, K. F. Schulz und B. Tezak (Lab. of phys. Chem., Univ. of Zagreb, Croatia, Jugoslawien). **Die negative Aktivitätsgrenze für Stabilität und Koagulationswerte der Silberhalide.** (J. phys. Chem. **60**, 1473–1476, 1956.)

Bei verschiedenen Konzentrationen der Neutralelektrolyten [$NaNO_3$, $Ba(NO_3)_2$] wurde die negative Aktivitätsgrenze für Fällungssysteme von AgCl und AgBr bei verschiedenen Konzentrationen bestimmt. Sie erreichte bei einer Konzentration des Neutralelektrolyten $< 10^{-3}$ n den Betrag $p_{Ag} = 6{,}2$, was dem halben Wert des AgJ-Systems entspricht. Im $NaNO_3$-Konzentrationsbereich von 0,1 bis 0,0001 n sind die Aktivitätsgrenzen für die drei Silbersalze praktisch gleich. Sie verschieben sich nach höheren p_{Ag}-Werten bei steigender Konzentration des Neutralelektrolyten, wobei keine kontinuierliche Änderung in den Koagulationswerten zu beobachten ist, die praktisch p_{Ag}-unabhängig sind. Die Schnittpunkte der Kurven der Koagulationswerte mit denen der Aktivitätsgrenzen werden bestimmt. E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Shirai, M. und B. Tamamushi (Chem. Dept., of Gen. Educ. and Inst. of Sci. and Technol., Univ. of Tokyo, Tokyo, Japan). **Dielektrische Untersuchungen kolloider Lösungen. II. Das Verhalten kleiner Gegenionen in den wäßrigen Lösungen der Hydrochloride homologer langkettiger Amine.** (Bull. Chem. Soc. Japan **29**, 733–737, 1956.)

Die Hoch- und Niederfrequenzleitfähigkeiten und Überführungszahlen wurden für wäßrige Lösungen folgender Hydrochloride bestimmt: Octyl-, Decyl-, Dodecyl-, Tetradecyl- und Hexadecyl-aminhydrochlorid. Bei den letzteren drei Lösungen ergab sich ein beträchtlicher Anstieg in der Hochfrequenzleitfähigkeit, und bei diesen Lösungen stiegen die Überführungszahlen der Kationen bei der kritischen Konzentration der Mizellbildung plötzlich an und strebten dann zu einem konstanten Wert hin. Diese experimentellen Tatsachen werden vom elektrostatischen Gesichtspunkte aus für die Mizellenstruktur diskutiert. Es wird geschlossen, daß die Gegenionenassoziation für die Mizellenbildung notwendig sei.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Matijevic, E., K. F. Schulz und B. Tezak (Fizičko-Kemijski Institut, Prirodoslovno-Matematički Fakultet, Zagreb, Jugoslawien). **Grundlagen der Koagulationsprozesse. XIII. Systematischer Vergleich der Koagulationswerte für verschiedene Kationen gegenüber negativen Silberhalogenid-Solen.** (Croat. Chem. Acta **28**, 81–91, 1956.)

Die Koagulationswirkung einer Reihe von Elektrolyten auf negative Silberhalogenidsole wurde untersucht, und die Ergebnisse werden wiedergegeben. Die daraus extrapolierten charakteristischen Koagulationswerte wurden zur Nachprüfung der quantitativen Gültigkeit der Schulze-Hardy-Regel herangezogen. Die aus den Theorien von Freundlich und Verwey-Overbeek abgeleiteten Gleichungen entsprachen nicht den experimentellen Beobachtungen, während die Gleichungen von Whetham und Tezak gute Übereinstimmung bringen. E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Schwab, G.-M. und S. Riethmayer (Phys.-Chem. Inst. d. Univ., München). **Untersuchung autokatalytischer Grenzflächenreaktionen.** (Z. phys. Chem., N. F. **7**, 342–359, 1956.)

Der autokatalytische Reaktionstypus der Oxydation von Thallium(I)chlorid, Kupfer(I)chlorid und Quecksilber(I)chlorid mit Chlor wird durch die Annahme gedeutet, daß an der Oberfläche jedes Korns bei der Chloreinwirkung Keime des Reaktionsproduktes entstehen, die dann unter Verzehr ihrer Umgebung gleichmäßig nach allen Seiten wachsen. Wenn die Keime nicht mehr unabhängig voneinander weiterwachsen können, dann ist das Maximum der Reaktionsgeschwindigkeit erreicht.
E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Gupta, S. L. (92, Upper Circular Road, Calcutta-9, India). **Eine Analyse der Neutralisationskurven kolloider Säuren.** (Im Selbstverlag des Autors).

Unter Berücksichtigung der in Lösungen kolloider Säuren herrschenden besonderen Verhältnisse, bedingt durch die Wechselwirkungen zwischen gelösten und an kolloiden Partikeln assoziierten Ionen, wird der Zusammenhang zwischen p_H-Wert und zugegebener Alkalimenge untersucht, und die potentiometrischen Titrationskurven von kolloiden Kieselsäurelösungen, von zwei durch Elektrodialyse gewonnenen Lösungen saurer Tone und von zwei kolloid dispergierten Kunstharzsuspensionen werden sinngemäß interpretiert. Kolloide Säuren verhalten sich wie makromolekulare Partikel polybasischer Säuren, deren Neutralisationskurve aus monobasischen Punkten mit verschiedenen Dissoziationskonstanten gebildet gedacht wird. Gleichzeitige Ionenadsorption täuscht jedoch manchmal die Anwesenheit einer starken Säure vor, und in vielen Fällen ist die experimentelle Kurve die Resultante aus zwei Kurven, von denen die eine der Ionenadsorption, die andere der Neutralisation entspricht.

Die Arbeit wird in Kürze im Journal of the Indian Chemical Society erscheinen.
J. Rasper (Frankfurt a. M.)

Gupta, S. L. (Dep. of Chem., Univ. Coll. of Science and Techn. Calcutta). **Eine Analyse der Neutralisationskurven kolloider Säuren. Teil I.** (J. Ind. Chem. Soc. **33**, 587–595, 1956.)

Kolloide Säuren verhalten sich bei der Neutralisation so, als befänden sich makromolekulare Partikel einer polybasischen Säure in Lösung. In diesem Sinne kann die Neutralisationskurve in jedem einzelnen Punkte interpretiert werden. Der p_H-Wert ist kein bestimmter Punkt, sondern liegt auf einer kontinuierlich gekrümmten Kurve. Durch gleichzeitige Ionenadsorption wird die Neutralisationskurve häufig verfälscht.
J. Rasper (Frankfurt a. M.)

Chatterjee, A. (University of Science and Technology, Calcutta). **Die Änderung der Kationenaktivität in kolloiden Tonen mit der Konzentration der dispersen Phase.** (J. Indian Chem. Soc. **33**, 399 bis 402, 1956.)

Mittels der Tonmembran-Elektrode nach Marshall (Colloid Chemistry of Silicate Minerals, 1949) wurde die Änderung der Ionenaktivität von mit Na^+, K^+, Ca^{++} gesättigten Tonen in verschieden konzentrierten Suspensionen gemessen. Die Konzentrationskette hatte die Anordnung: Hg, Hg_2Cl_2, Na(K, Ca)Cl/Membran/Na(K, Ca)-Ton, Hg_2Cl_2,Hg. Dabei steigt die Ionenaktivität bei Na- und K-Ton bis zu einer Konzentration von 11 bis 12%, bei Ca-Ton bis etwa 5% rasch an, von da an langsamer. Die prozentuale Dissoziation der Tone fällt bei Na- und K-Ton mit der Konzentration zunächst stark ab, erreicht aber dann ein mehr oder weniger stark ausgeprägtes Maximum bei 10–11%. Ca-Ton gibt dagegen kein Minimum, sondern erreicht bereits mit 1,2% sofort das Maximum. Diese Erscheinungen werden mit der Hydratation der Ionen und deren Übergreifen in die Doppelschicht in Zusammenhang gebracht.
E. Gruner (Mettlach/Saar)

b) Emulsionen

Benerito, R. R. u. W. S. Singleton (Southern Regional Research Laboratory, New Orleans, Louisiana). **Fettemulsionen. Einfluß der Erhitzung auf die Löslichkeit hydrophiler Emulgatoren.** (J. Am. Oil Chem. **33**, 364–367, 1956.)

Da Fettemulsionen, die zur intravenösen Injektion verwendet werden sollen, bei etwa 120° sterilisiert werden, muß ein Emulgator verwendet werden, der auch bei dieser hohen Temperatur noch die Stabilität der Emulsion gewährleistet. Das ist nur dann der Fall, wenn der Emulgator auch bei dieser Temperatur genügend löslich ist. Bei den vielfach verwendeten Äthylenoxydaddukten, die im allgemeinen beim Überschreiten einer bestimmten Temperatur eine plötzliche Abnahme der Löslichkeit zeigen, setzt dies voraus, daß bei gegebener hydrophober Gruppe die durch die Zahl der Äthylenoxydgruppen bestimmte Hydrophilität größer ist als bei einem für gewöhnliche Temperaturen geeigneten Emulgator. Mit einer umfangreichen Reihe von Äthylenoxydaddukten und anderen nichtionogenen Emulgatoren wird die Temperaturbeständigkeit von Fettemulsionen geprüft.
H. Lange (Düsseldorf)

c) Aerosole und Schäume

Birstein, S. J. (Air Force Cambridge Research Center, Cambridge/Mass., USA). **Die Rolle der Adsorption bei der heterogenen Keimbildung, II: Die Adsorption von Wasserdampf an bestrahltem Silberjodid.** (Journ. of Met. **13**, 395–398, 1956.)

Die Wirksamkeit von Silberjodidpartikeln bei der Eiskeimbildung in unterkühlten Wasserwolken ist seit längerer Zeit bekannt. Sie wird durch Be-

strahlung der Teilchen mit UV- oder Sonnenlicht stark herabgesetzt. Die Bestrahlung führt zu einer Reduktion des Silberjodids an der Teilchenoberfläche. Der Eisteilchenbildung geht eine Adsorption von Wasserdampf an der Teilchenoberfläche voraus. Der Verfasser fand, daß unbestrahltes Silberjodid eine mehrmolekulare Schicht von Wasserdampf adsorbiert. Diese Adsorption soll für die Keimwirkung wesentlich sein. Entsprechende Versuche mit Silberjodidaerosol, das einer 48-stündigen UV-Bestrahlung ausgesetzt war, ergaben, daß die Wasserdampfadsorption an diesen Teilchen stark vermindert war. Nach Ansicht des Verfassers ist dies die Ursache für die schlechte Keimwirkung des bestrahlten Silberjodids.

H.-W. Georgii (Frankfurt a. M.)

Ross, R. u. J. N. Butler (Department of Chemistry, Rensselaer Polytechnic Institute, Troy, N. Y., USA). **Die Verhinderung des Schäumens. VII. Einfluß von Antischaummitteln auf oberflächenplastische Lösungen.** (J. Phys. Chem. **60**, 1255 bis 1258, 1956.)

Die Bildung plastischer Oberflächen in Lösungen von synthetischen oberflächenaktiven Stoffen wird im allgemeinen auf Hydrolyseerscheinungen zurückgeführt (etwa Bildung von Fettalkoholen). Altern der Lösung, Veränderung ihres pH-Wertes oder Zugabe geringer Mengen von Antischaummitteln bewirken Zurückdrängung oder Zerstörung dieser Filme. Beim Alterungsprozeß ist die atmosphärische Oxydation des Fettalkohols zu unlöslicher Fettsäure die wahrscheinliche Ursache hierfür. Der Mechanismus der schaumhemmenden Reaktion von Antischaummitteln beruht demnach auf dem Abbau dieser oberflächenplastischen Filme. J. Rasper (Frankfurt a. M.)

Landt, E. (Berlin). **Physikalische Betrachtungen zum Faserfilter.** (Gesundheits-Ingenieur **77**, H. 9, 10, 1956.)

Der Verfasser untersucht Luftfilterpacks mit Faserfüllung, wie sie zur technischen Abscheidung von Stäuben mit Teilchengrößen unter 5 Mikron Verwendung finden. Die Filter bestehen aus Kunststoffasern mit glatter Oberfläche. Die elektrostatische Aufladung der Faser erhöht die Abscheidewirkung. Der Verfasser untersucht den Wirkungsgrad der Abscheidung in Abhängigkeit von Faserstärke und Dicke des Filterpacks. Er findet eine exponentielle Abnahme der Teilchenkonzentration mit zunehmender Dicke des Luftfilters und führt als wesentliche Größe zur Kennzeichnung der Filterwirksamkeit das Verhältnis Wirkungsgrad/Druckabfall ein.

H.-W. Georgii (Frankfurt a. M.)

Gillespie, T. (Department of Physical Chemistry, Kings College, University of London). **Über die Filtrierung von Aerosolen mittels Faserfilter.** (J. Coll. Sci. **10**, 299–313, 1955.)

Die elektrische Ladung von Fasern verschiedener Filter und die elektrische Ladung der Teilchen verschiedener Aerosole wurden gemessen. Eine einfache Theorie der Filtrierung durch elektrische und mechanische Kräfte wurde abgeleitet. Die meisten Filterfasern besitzen eine, wenn auch nur sehr kleine, elektrische Ladung. Bei homogenen ungeladenen Aerosolen liegt das Maximum der Durchlässigkeit bei Teilchengrößen um 0,05 Mikron, etwas abhängig von der Strömungsgeschwindigkeit durch das Filter. Bei Anwesenheit elektrischer Kräfte ist der Abscheidekoeffizient größer, das Maximum der Durchlässigkeit liegt bei noch kleineren Teilchengrößen. Weitere Überlegungen erfordert die Bestimmung des Anteiles der elektrischen Kräfte bei der Gewährleistung der Haftung von Aerosolteilchen nach Berührung der Fasern des Filters. H.-W. Georgii (Frankfurt a. M.)

Gillespie, T. (Department of Physical Chemistry, Kings College, University of London). **Über das Haftvermögen von Tropfen und festen Teilchen beim Auftreffen auf feste Flächen. I.** (J. Coll. Sci. **10**, 266–280, 1955.)

Bei Untersuchungen über die Abscheidung von Aerosolen an Faserfiltern beobachtete der Verfasser, daß nicht alle Teilchen, die in Berührung mit den Fasern kommen, an diesen haften bleiben. Er führt quantitative Versuche über die Haftfähigkeit von Wachs- und Paraffinteilchen an einem Stahlzylinder durch, der von den Partikeln umströmt wird. Als Ergebnis findet er: Nicht alle Teilchen, die den Zylinder berühren, bleiben an ihm haften. Elektrische Aufladung der Teilchen verbessert das Haftvermögen. Weiterhin hängt die Haftfähigkeit in starkem Maße von der Geschwindigkeit der Strömung ab, die die Teilchen mitführt (Stärke des Aufpralles), und von der Teilchengröße.

H.-W. Georgii (Frankfurt a. M.)

Gillespie, T. und Sir Eric Rideal (Department of Physical Chemistry, Kings College, University of London). **Über das Haftvermögen von Tropfen und festen Teilchen beim Auftreffen auf feste Flächen. II.** (J. Coll. Sci. **10**, 281–298, 1955).

Als Fortsetzung der Ergebnisse, die in dem ersten Aufsatz zu diesem Thema veröffentlicht wurden, haben die Autoren den Vorgang des Aufschlagens von Tröpfchen auf feste Flächen untersucht. Filmaufnahmen des Aufprallvorganges zeigten, daß das Auftreffen der Teilchen eine elastische Reaktion auslöst. Die Größe der Oberfläche, mit der ein Teilchen auf einen festen Körper auftrifft, hängt von der Geschwindigkeit und der Größe des Teilchens ab. Die tatsächliche Größe dieses Teiles der Oberfläche kann jedoch durch den Umstand weiter verkleinert werden, daß Luft zwischen das Tröpfchen und den festen Körper eingeschlossen wird. Die Haftfähigkeit eines Teilchens, das einen festen Gegenstand berührt, ist nur innerhalb eines gewissen Geschwindigkeits- und Teilchengrößenbereiches gesichert.

H.-W. Georgii (Frankfurt a. M.)

Metzner, A. B. und L. F. Brown (University of Delaware, Newark, Del., USA). **Materieübertragung in Schaum.** (Ind. Eng. Chem. **48**, 2040–2045, 1956.)

Die Materieübertragung ist eine Funktion der Höhe der Schaumschicht, der Netzmittelkonzentration und der Gasströmungsgeschwindigkeit. Bei großer Geschwindigkeit im Bereich turbulenter Strömung wird der Materieaustausch durch die Mischung des Schaums und die dadurch verursachte Rückübertragung verringert. Bei kleinen Gasgeschwindigkeiten schneidet die Schaumkolonne bei einem Vergleich mit anderen üblichen Absorptionskolonnen günstig ab. Sie könnte bei schäumenden oder viskosen Flüssigkeiten verwendet werden, wenn die Nachteile infolge Rückmischung des Schaums bei größerer Turbulenz durch Entwicklung mehrstufiger Anlagen ausgeschaltet würden.

G. Reske (Frankfurt a. M.)

Rivkind, L. E. und Irving Myerson (The Mearl Corporation, Roselle Park, N. Y., USA). **Schaum im industriellen Feuerschutz.** (Ind. Eng. Chem. **48**, 2017–2020, 1956.)

Es wird eine Übersicht gegeben über Erzeugung, Anwendung und Wirkung von Schaum im industriellen Feuerschutz. „Mechanischer" Schaum, eine intensive Mischung von Luft, Wasser und einem flüssigen Schaumbildner, wird zur Bekämpfung von Bränden brennbarer Flüssigkeiten verwendet, wo Wasser versagt. Seine Wirkung beruht auf Kühlung und Überdeckung der brennenden Fläche. Die Anlagen zur Schaumerzeugung haben drei Funktionen zu erfüllen: Mischung und Dosierung von Schaumbildnerflüssigkeit und Wasser, Suspension der Luft und Verteilung des Schaums im Brandherd und seiner Umgebung. Der Schaum muß bestimmte mechanische, thermische und chemische Eigenschaften besitzen. Sie sind abhängig von seiner Zusammensetzung und der Konstruktion des Schaumgenerators. Neben der direkten Feuerbekämpfung kann Schaum zum Schutz von Anlagen gegen Feuereinwirkung verwendet werden. Als permanenter Feuerschutz dient starrer Schaum, eine Neuentwicklung. Es werden 19 Literaturstellen angegeben. E. Reske (Frankfurt a. M.)

Perry, Joseph M. und Charles Conway (National Foam System, Inc., West Chester, Pa., USA). **Schaum als Schutz gegen das Übergreifen von Feuer – Beurteilung der Wirksamkeit von Netzmitteln und Proteinen.** (Ind. Eng. Chem. **48**, 2021 bis 2023, 1956.)

Die Verwendung von Schaum zum Schutz von Baulichkeiten wird an Hand einer typischen Installation beschrieben. Ein Testverfahren für die Qualität des Schaums wurde entwickelt, das relative Werte für die Geschwindigkeit der Hitzeübertragung liefert. Bei seiner Anwendung zur Bestimmung der Wirksamkeit mechanischen Schaums bei der Eindämmung von Feuer wurden folgende Ergebnisse erhalten: Alkylarysulfonate sind die besten Netzmittel, Proteinschäume zeigen größere Beständigkeit als Netzmittelschäume unter Feuertestbedingungen, und die optimale Proteinkonzentration scheint niedriger zu sein als die Konzentration, die für den Einsatz des Schaums in der direkten Feuerbekämpfung empfohlen wird.

G. Reske (Frankfurt a. M.)

Chang, Richard C., Herbert M. Schoen und C. S. Grove, jr. (Syracuse University, Syracuse, N. Y., USA). **Blasengröße und ihre Bestimmung.** (Ind. Eng. Chem. **48**, 2035–2039, 1956.)

Durch rasches Einfrieren wird die Struktur von Schaum nicht merklich verändert. Daher ist diese Technik geeignet zur Untersuchung der Blasengröße. Eine Reihe von Photographien zeigt, daß die Blasengröße an der Oberfläche einer Schaummasse sich nicht von derjenigen im Innern unterscheidet, ferner, daß das Expansionsverhältnis und die Blasengröße und ihre Verteilung miteinander verknüpft sind. Außerdem wird die Dispersität des Schaums durch die Vorrichtung zu seiner Erzeugung und Raffination und die Art und Konzentration des Schaummittels beeinflußt.

G. Reske (Frankfurt a. M.)

Jakobi, W. M., K. E. Woodcock und C. S. Grove, jr. (Chemical Engineering Department, Syracuse University, Syracuse 10, N. Y., USA). **Theoretische Untersuchung der Schaumentwässerung.** (Ind. Eng. Chem. **48**, 2046–2051, 1956.)

Eine theoretisch abgeleitete Gleichung stellt den Flüssigkeitsverlust des Schaums als eine Funktion der Viskosität der Flüssigkeit dar. Sie wird durch experimentelle Daten innerhalb weiter Grenzen verifiziert. Die Ergebnisse tragen dazu bei, das Verhalten von Feuerlöschschaum im Hinblick auf seinen Flüssigkeitsverlust vorherzusagen.

G. Reske (Frankfurt a. M.)

Peterson, H. B., R. R. Neill und E. J. Jablonski (Chemistry Division, Naval Research Laboratory, Washington 25, D. C., USA). **Untersuchungen über Geräte zur Schaumerzeugung.** (Ind. Eng. Chem. **48**, 2031–2034, 1956.)

Auf Grund ihrer Untersuchungen kommen die Autoren zu dem Schluß, daß die Messung von Expansion – definiert als das reziproke spezifische Gewicht des Schaums – und 25% Drainage – definiert als die Geschwindigkeit, mit der 25% der ursprünglich vorhandenen Flüssigkeit aus dem Schaum ablaufen –, zweier Kriterien für die Qualität von Feuerlöschschaum, ausreicht zur Bewertung von Schaumerzeugungsausrüstungen. Sie kommen zu dem Ergebnis, daß die Kompressortypen bei den Schaumgeneratoren vor den Saugpumpentypen wegen der gleichbleibend guten Eigenschaften des Schaums unter variierenden Bedingungen und ihrer großen Anpassungsfähigkeit den Vorzug verdienen. Eine Analyse von Kennwerten einer Flügelradpumpe mit 100 Touren pro sec lieferte wertvolle Hinweise für ihre Verbesserung.

G. Reske (Frankfurt a. M.)

Tuve, R. L. und H. B. Peterson (Chemistry Division, U. S. Naval Research Laboratory, Washington 25, D. C. USA). **Charakterisierung von Schaumlöschfeuermitteln.** (Ind. Eng. Chem. **48**, 2024–2030, 1956.)

Drei Methoden der Anwendung von Schaum aus wäßrigen Lösungen von hydrolysiertem Protein und Luft zur Bekämpfung von Benzinbränden werden bewertet: Überfluten der brennenden Oberfläche, Einströmen unter der Oberfläche und Versprühen (particulare showering) des Schaums bei großflächigen Benzinbränden. Es werden wirtschaftliche Testverfahren beschrieben, die zur Bestimmung von Menge und Art des Schaums bei erfolgreicher Bekämpfung von Treibstofftank-, Flächen- und Flugzeugwrackbränden herangezogen werden.

G. Reske (Frankfurt a. M.)

Epstein, M. B., A. Wilson, J. Gershman und J. Ross (Colgate Palmolive Co., Jersey City, N. J., USA). **Übergangstemperaturen für das Auslaufen von Schaumlamellen – Salzeffekt.** (J. Phys. Chem. **60**, 1051–1054, 1956.)

Frühere Untersuchungen (Epstein, M. B. et al., J. Phys. Chem. **58**, 860) an wäßrigen Lösungen von Na-Laurylsulfat unter Zusatz von Laurylalkohol über die Temperatur, bei welcher die langsam auslaufenden Schaumlamellen plötzlich in schnell auslaufende übergehen, werden erweitert, indem noch NaCl in verschiedenen Konzentrationen hinzugegeben wird. Während die Übergangstemperatur mit steigendem Gehalt an Laurylalkohol zunimmt, fällt sie mit steigender NaCl-Konzentration ab. In mizellaren Lösungen ist die Übergangstemperatur bei gegebener Salzkonzentration eine Funktion des Molenbruchs von Laurylalkohol in den Mizellen. Aus dem Verlauf dieser Funktion wird die Wärmetönung des Überganges zwischen der Oberflächenphase und der mizellaren Phase

berechnet. Ferner wird kurz über Addukte aus Na-Laurylsulfat und Laurylalkohol mit den Molverhältnissen 1:1 und 2:1 berichtet.

H. Lange (Düsseldorf)

d) Assoziationskolloide

Damerell, V. R. u. E. Milberger (Western Reserve University, Cleveland, Ohio, USA). **Organophile Montmorillonit-Gele.** (Nature **178**, 200, 1956.)

Das Infrarotabsorptionsspektrum einer 20%igen Dispersion von Dimethyl-Dioctadecyl-Ammonium-Montmorillonit in einem Cumol-Cetan-Gemisch besitzt Banden, die auf freie und gebundene Hydroxylgruppen hinweisen, woraus für solche Gele auf Wasserstoffbindungen vom polymeren Typus geschlossen werden kann. Es wird ein Mechanismus für den Gelierungsprozeß angenommen, der die verknüpfende Wirkung geringer Mengen Wassers im organophilen Ton voraussetzt und der eine Erklärung bieten kann für das eigenartige Verhalten dieses Gels, das z. B. nach Dehydratation zu einer viskosen Flüssigkeit mechanisch umgeformt werden kann, andererseits aber bei turbulenter Behandlung steif wird. Den gleichen Effekt bewirkt Temperaturerhöhung auf über 150° C.

J. Rasper (Frankfurt a. M.)

Honig, J. G. und C. R. Singleterry (Surface Chemistry Branch, Naval Research Laboratory, Washington 25, D. C.). **Das physikalisch-chemische Verhalten von Lösungen in Öl dispergierbarer Seifen. II. Alkali- und Erdalkali-Phenylstearate in Benzol.** (J. Phys. Chem. **60**, 1108–1114, 1956.)

Bei völliger Abwesenheit von Wasser haben die verdünnten Lösungen eine hohe, leicht nicht-Newtonsche Viskosität. Bei den Alkaliseifen nimmt die Viskosität mit steigender Größe des Kations zu; bei den Erdalkaliseifen ist es umgekehrt. Kleinere Mengen von Wasser bewirken zunächst einen starken Abfall der Viskosität. Bei etwas größeren Zugaben von Wasser steigt bei den Alkaliseifen die Viskosität wieder stark an; es bilden sich elastische Systeme. Bei der Lithiumseife tritt dieser Effekt schon bei den kleinsten Zugaben von Wasser ein. Erdalkaliseifen bilden solche elastischen Systeme nicht. Zugaben von freier Phenylstearinsäure zu den wasserfreien Lösungen bewirkt in allen Fällen nur einen Abfall der hohen anfänglichen Viskosität Aus Messungen der Fluoreszenzdepolarisation werden in Verbindung mit Viskositätsdaten die Micellengrößen für die Systeme mit niedriger Viskosität sowie die scheinbaren Molvolumina der Seife in den Lösungen berechnet.

H. Lange (Düsseldorf)

Ludlum, D. B. (Department of Chemistry, University of Wisconsin, Madison, Wis., USA). **Micellbildung in Lösungen einiger isomerer Waschmittel.** (J. Phys. Chem. **60**, 1240–1244, 1956.)

Bei drei isomeren Na-Dodecylbenzolsulfonaten, bei denen der Benzolkern an die Dodecylgruppe in 2-, 3- bzw. 4-Stellung gebunden war, wurde die kritische Micellbildungskonzentration aus Leitfähigkeitsmessungen ermittelt; sie nahm in der angegebenen Reihenfolge der Stellungen zu. Die aus der Lichtstreuung bestimmte Größe der Micellen nahm in der gleichen Reihenfolge ab. Beides wird auf eine Verringerung des hydrophoben Charakters der Alkylbenzolgruppe zurückgeführt.

H. Lange (Düsseldorf)

Klevens, H. B. und C. W. Carr (Mellon Institute, University of Pittsburgh, Pennsylvania, USA). **Gleichgewichtsdialyse von Seifen- und Waschmittellösungen.** (J. Phys. Chem. **60**, 1245–1249, 1956.)

Dialyseversuche mit mehreren anionaktiven und kationaktiven Waschmitteln durch Zellophanmembranen ergaben, daß in jedem Fall, auch oberhalb der kritischen Micellbildungskonzentration (CMC), nach genügend langer Zeit Gleichgewicht erreicht wird. Solubilisierte unpolare Kohlenwasserstoffe haben nur einen geringen Einfluß auf die Dialysegeschwindigkeit, während solubilisierte polare Verbindungen, wie langkettige Alkohole oder Amine, sowie zugesetzte Elektrolyte die Dialyse verzögern. Dies wird auf eine Vergrößerung der Micellen durch das Solubilisat oder den Elektrolyten zurückgeführt. Versuche mit einer Reihe von Membranen mit abgestuften Porengrößen zeigen, daß die Dialysegeschwindigkeit dann sehr gering wird, wenn die Micellen größer als die Poren sind. In diesem Fall können Dialyseversuche möglicherweise zur Bestimmung der CMC benutzt werden.

H. Lange (Düsseldorf)

e) Gele

Sen, K. C. und B. N. Gosh (Physical Chemistry Department, University College of Science and Technology, Calcutta). **Studien über die Gelbildung von Kieselsäuresolen, Teil IV. Über die Ausbildung des Anlaßwertes und die Struktur von Kieselsäuresolen.** (J. Indian Chem. Soc. **33**, 403–409, 1956.)

Trübungsmessungen mit dem Zeissschen Trübungsmesser in Kombination mit dem Pulfrich-Photometer ergaben, daß die Trübungsgeschwindigkeit von SiO_2-Solen mit verschiedenem p_H allgemein in *S*-förmiger Kurve mit der Zeit ansteigt und dann ein Maximum erreicht, etwa zur gleichen Zeit, bei der die Gelbildung eintritt. In ähnlicher Weise steigt die Viskosität von kleinen Werten sehr rasch sprunghaft zu maximalen kurz vor der Gelatinierung. Der mittels des Bingham-Viskosimeters bestimmte Anlaßwert (yield value) tritt bei Raumtemperatur ein bei 75, 80 und 86% der zur Gelbildung nötigen Zeit bei Darstellung der Sole mittels HCl, H_2SO_4 bzw. H_3PO_4. Ein Vergleich geschüttelter und in Ruhe gelassener Sole bezüglich Trübung und Viskosität zeigte, daß das Schütteln zwar die Bildung von Makrostrukturen, nicht aber die von Mikrostrukturen verhindert. Bei Ultrafiltrationsversuchen (3%iges SiO_2-Sol, HCl-Präparation, $p_H = 2{,}30$) konnte gezeigt werden, daß die Bildung von Makrostrukturen erst bei etwa 82% der zur Gelbildung nötigen Zeit eintritt. – Die sehr interessanten Einzelheiten der Versuchsergebnisse müssen dem Original entnommen werden.

E. Gruner (Mettlach/Saar)

Yudelson, J. und B. Rabinovich (Dept. of Chem., Illinois Inst. of Technol., Chicago 16, Ill., USA). **Das Lichtstreuungsverhalten von dreidimensional vernetzten Gelen.** (J. Phys. Chem. **60**, 1512 bis 1518, 1956.)

Eine empfindliche und vielseitige Lichtstreuungsapparatur wurde entwickelt und zur Untersuchung des Streuverhaltens von dreidimensional vernetzten Substanzen eingesetzt. Der Verlauf der Polymerisation wurde in den Systemen Polyglycerylsebacat und Polyglycerylhexahydrophthalat untersucht. Dabei traten folgende Schwierigkeiten auf: Bildung von Kristalliten als Folge des nichtreagierten monomeren Anteiles, Inhomogenitäten –

verursacht durch Staub –, Auftreten von Lichtabsorption und blauer Fluoreszenz. Nach Ausschaltung dieser Komplikationen verhält sich solch ein System, trotzdem es so starr wie eine polymere Masse ist, hinsichtlich seiner Lichtstreuung wie eine einfache Flüssigkeit. Die Gewichtsmittel-Molekulargewichte der Polyester, gemessen vor dem Gelpunkt, waren bedeutend größer als die auf kryoskopischem Wege bestimmten. Diskutiert werden die Grenzen, die der Lichtstreuungsmethode bei der Analyse von festen Substanzen gesetzt sind.

E. Uhlein (Frankfurt a. M.)

5. Makromolekulare Substanzen

a) Natürliche Makromoleküle (Proteine, Kohlehydrate, Nucleinsäuren, Kautschuk)

Hunt, M. L., S. Newman, H. A. Scheraga u. P. J. Flory (Department of Chemistry, Cornell University, Ithaca, N. Y., USA). **Dimensionen und hydrodynamische Eigenschaften von Zellulosetrinitratmolekülen in verdünnten Lösungen.** (J. Phys. Chem. **60**, 1278–1290, 1956.)

Durch Untersuchung der Viskosität, der Sedimentation und der Lichtstreuung von 6 Fraktionen von Zellulosetrinitrat in Äthylenacetat wurden konfigurative Parameter und das durchschnittliche Molekulargewicht bestimmt und aus dem osmotischen Druck in Aceton oder Butanol die Heterogenität der Molekulargewichte (die von 40000 bis 575000 reichen) ermittelt. Aus den Lichtstreuungsmessungen wird auf einen offensichtlichen Mangel an Drehbarkeit für die Zellulosenitratkette geschlossen. Das Versagen der Kirkwood-Riseman- und Debye-Bueche-Theorien für diese Lösungen führt zu dem Schluß, daß hydrodynamische Durchdringung bei der Beurteilung der Viskosität und des Sedimentationsverhaltens verdünnter Polymerlösungen keine wichtige Rolle spielt.

J. Rasper (Frankfurt a. M.)

Russell, (Chemical Research Laboratory, Ilford Limited, Brentwood, Essex). **Photographische Sensibilatoren in Gelatine.** (Nature **178**, 280, 1956.)

Es wird eine Methode zur quantitativen Bestimmung von photographischen Sensibilisatoren in Gelatineextrakten beschrieben. Kationische und anionische Polarogramme der Gelatineextrakte werden mit denen der vermuteten Sensibilisatoren verglichen. Zur weiteren Charakterisierung wird das Verhalten gegen Anionenaustauscher und chemische Agentien (z. B. Jod und Sulfid) untersucht. Im allgemeinen ist ein ziemlich naher Zusammenhang zwischen Thiosulfatgehalt und photographischer Aktivität festzustellen.

J. Rasper (Frankfurt a. M.)

Gelernter, G., L. C. Browning, S. R. Harris u. C. M. Mason (Physical Research Section, United States Bureau of Mines, Bruceton, Pa., USA). **Die langsame thermische Zersetzung von Zellulosenitrat.** (J. Phys. Chem. **60**, 1260–1264, 1956.)

Untersuchungen über die thermische Zersetzung von Zellulosenitrat mit isotopischem N^{15} am C-Atom 6, und über den thermischen Abbau von Zellulosenitrat in einem Inertgasstrom gaben Aufschluß über die thermische Beständigkeit der Nitratgruppen in Position 2 und 3. Es wird folgende Aufeinanderfolge der chemischen Reaktionen angenommen: 1. Abbau der 2, 3-Nitratgruppen nach dem allgemeinen Mechanismus für vicinale Nitrate, 2. Reaktion von NO_2 mit neuerlich gebildeten Formaldehydgruppen in Position 2 und 3. Beschleunigter Abbau der 6-Nitratgruppe unter Bildung von NO_2 und Formaldehyd mit nachfolgendem Zusammenbruch der Zellulosekette.

J. Rasper (Frankfurt a. M.)

Wesslau, H. (Max-Planck-Institut für Kohlenforschung Mülheim, Ruhr). **Die Molekulargewichtsverteilung einiger Niederdruckpolyäthylene.** (Makromolek. Chemie **20**, 111–142, 1956.)

Die unter Verwendung von metallorganischen Katalysatoren bei Normaldruck hergestellten Polyäthylene werden fraktioniert, und aus den Molekulargewichten der einzelnen Fraktionen wird die Verteilungsfunktion ermittelt. Dabei zeigt sich, daß die integralen Verteilungsfunktionen der verschiedenen Proben einander ähnlich sind, und daß Polymere mit gleichen Viskositätszahlen auch identische Verteilungen haben, unabhängig von der Art der Herstellung. Bemerkenswert ist, daß die Verteilungen außergewöhnlich breit sind; sie liegen zwischen $P \approx 10^2$ und 10^5. Der Anteil der kurzkettigen Polymeren ist besonders hoch, und auch das Maximum der Verteilung liegt bei sehr niedrigen Polymerisationsgraden.

Zur Beschreibung der Verteilungsfunktionen wird eine empirische Beziehung angegeben, die für den ganzen Meßbereich gültig ist:

$$m_P \quad \frac{1}{\beta \cdot \sqrt{\Pi}} \cdot \frac{1}{P} \exp\left(-\frac{1}{\beta^2} \ln^2 \frac{P}{P_0}\right).$$

Hierin ist m_P die Massenverteilung, P der Polymerisationsgrad, P_0 und β zwei Parameter, die aus den Viskositätszahlen der Ausgangsgemische berechnet werden können.

W. Krull (Berlin-Dahlem)

Cavalieri, L. F., M. Rosoff und B. H. Rosenberg (Labs. of the Sloan-Kettering Div. of Cornell Univ. Med. Coll., New York, USA). **Untersuchungen der Struktur der Nukleinsäuren. X. Der Mechanismus der Denaturierung.** (J. Amer. Chem. Soc. **78**, 5239–5247, 1956.)

Aus Bestimmungen von Viskosität, Lichtstreuung, Strömungsdichroismus und spektralen Messungen wurden eine Reihe von physikalischen Eigenschaften der Desoxyribonukleinsäure aus Kälberthymus ermittelt. Weiter war die Aufklärung der in DNS-Lösungen auftretenden irreversiblen Änderungen beabsichtigt, wobei folgende Ergebnisse erzielt wurden:

1. Beim gewöhnlichen p_H-Wert ($\sim$ 6,5) von DNS-Lösungen genügt eine Molarität von 10^{-3} eines Salzes zur Ausschaltung irreversibler Änderungen, während bei $p_H \sim 8{,}0$ überhaupt kein Salz dazu erforderlich ist. Für die Irreversibilität ist anscheinend die Titration des Guanins verantwortlich.

2. Beim Eintritt von Denaturierung wird eine starke Zunahme des Extinktionskoeffizienten beobachtet.

3. Die bei Erhöhung oder Senkung des p_H-Wertes festzustellenden Änderungen sind ähnlich oder gar identisch mit denjenigen, die bei der Abnahme der Ionenstärke bei konstantem p_H-Wert auftreten. Dies wird durch die Annahme gedeutet, daß innere Felder die pk_a-Werte bestimmter Aminogruppen erhöhen, die dann ihrerseits bei hinreichend geringer Ionenstärke Protonen aufnehmen und dabei Wasserstoffbindungen lösen. Messungen

der Viskosität und des Dichroismus deuten an, daß das Molekül bei hohen Salzkonzentrationen etwas kontrahiert wird und bei der Denaturierung zerfällt. E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Cavalieri, L. F., B. H. Rosenberg und M. Rosoff (Labs. of the Sloan-Kettering Div. of Cornell Univ. Med. Coll., New York, USA). **Fließ-Dichroismus und seine Anwendung auf die Untersuchung der Desoxyribonukleinsäure-Struktur.** (J. Amer. Chem. Soc. **78**, 5235–5238, 1956.)

Eine Apparatur zur Messung des Dichroismus fließender Lösungen wurde entwickelt. Durch Einbau eines Manometers lassen sich hiermit ebenfalls Viskositäten bestimmen. Die Formeln zur Berechnung der scheinbaren Rotationsdiffusionskonstanten und der Dichroismus-Werte bei vollständiger Orientierung wurden abgeleitet. Die Methode wurde an Lösungen von Desoxyribonukleinsäure getestet, und eine Diskussion der Ergebnisse vom Strukturgesichtspunkt aus ist angefügt.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Earland, C. und C. S. Knight (Dept. of Text. Ind., Techn. Coll., Bradford, England). **Untersuchungen über die Keratin-Struktur. II. Der Aminosäurengehalt der aus oxydierter Wolle isolierten Fraktion.** (Biochim. Biophys. Acta **22**, 405–411, 1956.)

Die Hydrolysate von mit Peressigsäure oxydierter Wolle wurden papierchromatographisch untersucht. Die in verdünntem Ammoniak löslichen, wie auch die unlöslichen Fraktionen enthalten Lanthioninsulfon. Es ließ sich zeigen, daß Peressigsäure zusätzlich zur Oxydation sämtlicher Cystinreste in Wolle – auch einige der Lysin- und Argininreste oxydiert.

Bei der Reaktion von Wolle mit KCN-Lösungen nach der Peressigsäurebehandlung entstehen Lanthioninsulfon und Cysteinsäure. Dies beweist, daß die Umwandlung der Cystinreste zu Lanthionin unter dem Einfluß der Cyanidlösungen nicht quantitativ ist. E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Polson, A. (C.S.I.R. und U.C.T. Virus Res. Unit., Dept. of Pathology, Univ. of Cape Town, Südafrika). **Die Isolierung und Reinigung der Desoxyribonuklease durch Multi-Membran-Elektrodekantierung.** (Biochim. Biophys. Acta **22**, 61–65, 1956.)

In Acetatpuffer wurde der I. P. von Desoxyribonuklease aus Pankreas bei $p_H = 4{,}7$ festgestellt. Auf der Grundlage dieses Wertes wurde das Enzym durch Multimembran-Elektrodekantation gereinigt. Das Endprodukt erwies sich als homogen sowohl bei der Elektrophorese wie auch bei der Ultrazentrifugierung. Die Werte für elektrophoretische Beweglichkeit und die enzymatische Aktivität stimmten mit den für ein krist. Präparat bekannten überein. Aus seiner Sedimentationskonstante wurde ein M. G. von 40000 ermittelt.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Noguchi, H. (Physics Dept. Aichi-Gakugei Univ., Okazaki, Japan). **Wechselwirkungen von Proteinen mit polymeren Substanzen.** (Biochim. Biophys. Acta **22**, 459–462, 1956.)

Untersucht wurde die Wechselwirkung von Serumalbumin und Ovalbumin mit anionischen Polyelektrolyten und nicht-elektrolytisch polaren Polymeren. Synthetische Polyelektrolyte (Natriumcarboxymethylcellulose und Cellulosesulfat) bilden im alkalischen Gebiet (bezogen auf den isoelektrischen Punkt) innerhalb eines bestimmten p_H-Bereiches Komplexe, während die elektrolytisch unpolaren Verbindungen (Dextran und Polyvinylalkohol) nicht reagierten. Die Affinität von Serumalbumin zur $—COO^-$- und $—SO^-_3$-Gruppe von Polyelektrolyten war gegenüber beiden anionischen Gruppen ziemlich gleich. Die Anzahl der mit einem Polymerenmolekül reagierenden Proteinmoleküle war dem M. G. des ersteren proportional. Ovalbumin zeigte in dem für Serumalbumin günstigen p_H-Intervall keine Wechselwirkung. Letzteres Verhalten wird auf die Strukturunterschiede zwischen beiden Albuminen zurückgeführt. Im Serumalbumin kann sich eine beträchtliche Anzahl von kationischen Gruppen auf der Außenseite der Moleküle befinden.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Labeyrie, F. (Laboratoire de Biologie physicochimique de la Faculté des Sciences, Institut de Biologie physicochimique, Paris, Frankreich). **Kinetische Untersuchung der Trypsinwirkung auf natives oder hitzedenaturiertes β-Lactoglobulin.** (Biochim. Biophys. Acta **22**, 72–87, 1956.)

Für die Hydrolyse von nativem und denaturiertem Lactoglobulin durch Trypsin wurden die Michaelis-Konstanten und die maximalen Reaktionsgeschwindigkeiten bei verschiedenen Temperaturen im Bereich zwischen 20 und 45° C verglichen. Bei nativem Substrat beträgt K_{mN} $0{,}8 \cdot 10^{-4}\,M$ und ist ziemlich temperaturunabhängig. In der denaturierten Form beträgt der Wert für die Michaelis-Konstante (berechnet aus dem M. G. der nativen Substanz) nur rund ein Drittel, wird jedoch ebenfalls nicht von der Temperatur beeinflußt. Die Aktivierungsenergien für die Hydrolysereaktionen betragen bei der nativen Form 18600 cal/mol und 14200 cal/mol bei der denaturierten. Unter Verwendung dieser Daten wurde die Änderung von Entropie und Enthalpie der Aktivierung nach der Theorie der absoluten Reaktionsgeschwindigkeiten berechnet. Die Versuchsergebnisse scheinen den Gedanken an eine gleichzeitige Spaltung von einer Peptid- und 3 bis 4 Wasserstoffbindungen im nativen Protein als Grenzprozeß für die Gesamtgeschwindigkeit zu stützen. Diese vier Wasserstoffbrücken, die auf beiden Seiten der CO-NH-Bindungen liegen, verbinden den oberen mit dem unteren Teil der Helix.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Kubo, M. (Chem. Dept., Fac. of Sci., Nagoya Univ., Nagoya, Japan). **Das Sauerstoff-Gleichgewicht von denaturiertem Hämoglobin und der Mechanismus der Denaturierung.** (Bull. Chem. Soc. Japan **29**, 649–654, 1956.)

Auf spektralphotometrischem Wege wurde die Sauerstoffgleichgewichtskurve einer schwach denaturierten Hämoglobinlösung aufgenommen. Bei Auftragung von Y, dem Grade der partiellen Sättigung mit Sauerstoff gegen $\log p$, den Logarithmus des Sauerstoffpartialdruckes ergab sich keine Symmetrie hinsichtlich des Punktes der 50%igen Sättigung. Aus der Theorie des chemischen Gleichgewichtes ließen sich die Bedingungen für diese Tendenz herleiten. Diese wurden geprüft durch eine Reihe von möglichen Änderungen in der Gleichgewichtskonstante K für die Sauerstoffaufnahme eines einzelnen Häm-Moleküls, wie auch in α, der Konstanten für die Wechselwirkung, die die Kombination von jeweils 2 benachbarten Hämen mit

einem Sauerstoffmolekül stabilisiert. Es wurde festgestellt, daß die Abweichung von der Äquivalenz von $\varkappa$, gleichgültig welcher Art und in welchem Maße, niemals die notwendige Bedingung erfüllen kann, vorausgesetzt, daß die 4 Häme einander äquivalent bleiben. Eine Reihe anderer denkbarer Fälle wurde ebenfalls kritisch geprüft. Die Asymmetriebedingung erwies sich dabei als so streng, daß sie als allgemeingültig aufzufassen ist, mit Ausnahme für den Fall, daß eines der 4 Hämmoleküle seine Affinität zu einem Sauerstoffmolekül gegenüber seinen drei Nachbarn verstärkt. Diese Folgerung verträgt sich mit den Ergebnissen an in verdünnten Lösungen dissoziiertem oder in Harnstofflösungen gespaltenem Hämoglobin.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Veis, A. und S. J. Katz (Res. Div., Armour and Co., Chicago, Ill., USA und Argonne Natl. Lab., Lemont, Ill., USA). **Der Einfluß von wasserfreiem flüssigen Fluorwasserstoff, Schwefeldioxyd und Ammoniak auf Kollagen und seine Abbauprodukte.** (Biochim. Biophys. Acta **22**, 96–102, 1956.)

In wasserfreien Lösungen von HF, CF_3COOH, SO_2-KJ, SO_2-NH_2CNS und NH_3-NH_4CNS erfahren die untersuchten Proteine anscheinend keinen merklichen Abbau. In SO_2 und NH_3 plus Salzen erfolgt teilweise Aggregation in sehr stabile, wasserunlösliche, halbkristallisierte Fasern. Die wasserlöslich bleibenden Anteile sind typische Gelatinen mit hohem Molekulargewicht ($\sim 10^5$). Wasserfreier Fluorwasserstoff bringt Collagen zur Quellung und desorientiert es, aber bewirkt wahrscheinlich keine Spaltung von Peptidbindungen. Die niedrigmolekularen Gelatinen, die in wäßrigen Lösungen von mit Fluorwasserstoff behandeltem Collagen zu beobachten sind, rühren wahrscheinlich von der unvollständigen Entfernung des HF von der Wasserzugabe her. Wasserfreie Trifluoressigsäure wirkt praktisch gleich wasserfreiem Fluorwasserstoff.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Siegel, L. A. und I. Tinoco, jr. (Res. Div., Stamford Lab., Amer. Cyanamid Co., Stamford, Conn., USA und Sterling Chem. Lab., Yale Univ. New Haven, Conn., USA). **Kleinwinkel-Röntgenstreuung von jodiniertem Rinderserumalbumin.** (J. Polymer Sci. **21**, 335–337, 1956.)

Die Kleinwinkel-Röntgenstreuung wäßriger Lösungen von jodiertem Rinderserumalbumin wurde untersucht. Dabei war der Gesichtspunkt maßgebend, daß bei der Jodierung eines Proteins in der Regel zwei Jodatome in Orthostellung zu den phenolischen Hydroxylgruppen eingeführt werden, was Röntgenstreuungseffekte erwarten läßt, die Aussagen über den intramolekularen Abstand dieser Atome ermöglichen. Die Unterschiede in den Streuungskurven für natives und jodiertes RSA lassen sich vollständig auf zwischenmolekulare Interferenzeffekte zurückführen, die bei der verwendeten Konzentration primär durch die großen intermolekularen Abstoßungskräfte bedingt sind, die von dem beträchtlichen Ladungszustand des jodierten Proteins verursacht werden.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Schurz, J. und H. Streitzig (Inst f. phys. Chem. d. Univ. Graz, Österreich). **Untersuchungen an Carboxymethylcellulose.** (Monatsh. f. Chem. **87**, 632–645, 1956.)

Nach einer kurzen Diskussion der Platzwechseltheorie und der Strukturmechanik wird über Messungen der Strukturviskosität an Carboxymethylcellulosen berichtet, und deren Fließkurven in NaOH werden mitgeteilt. Auf einige empirische Zusammenhänge wird hingewiesen.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Liener, I. E. und T. Viswanatha (Dept. of Agricultural Biochem., Univ. of Minnesota, St. Paul Minn., USA). **Elektrophoretisches Verhalten von Trypsin auf Stärke.** (Biochim. Biophys. Acta **22**, 299–303, 1956.)

Autolysiertes Trypsin läßt sich auf Stärke in eine schnellwandernde aktive Komponente, die dem aktiven Trypsin entspricht, und eine langsamwandernde, schwach-aktive, die man den bei der Autodigestion entstehenden dialysierbaren Spaltprodukten zuordnen kann, elektrophoretisch trennen. Bei der Kontrolle durch das Experiment stellte es sich heraus, daß die proteolytische Aktivität der Spaltprodukte durchaus auf die Wechselwirkung mit kleinen Anteilen nativen Trypsins zurückgehen kann.

In Gegenwart von 0,05 m Calcium oder 8-m Harnstoff konnte eine Aufspaltung in zwei Komponenten erreicht werden. Die bei Calciumzusatz entstandenen beiden Komponenten waren enzymatisch aktiv, im Harnstoffsystem jedoch nur die schneller wandernde.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

b) Synthetische Makromoleküle

Orr, R. J. und H. L. Williams (Research and Development Division, Polymer Corporation Ltd., Sarnia, Ontario, Canada). **Die Reaktion zwischen Diisopropylbenzoldihydroperoxyd und Fe (II) oder einigen seiner Komplexe in wäßrigen Lösungen einiger Vinylverbindungen.** (J. Am. Chem. Soc. **78**, 3273–3279, 1956.)

Die Geschwindigkeitskonstante der Reaktion 1 beträgt $k = 3 \cdot 10^{-12} e^{-14{,}3000/RT}$ l/Mol/Sek. bei p_H 4,2.

(1) $HOOC(CH_3)_2 \cdot C_6H_4 \cdot C(CH_3)_2OOH + Fe(II) \rightarrow HOOC(CH_3)_2 \cdot C_6H_4 \cdot C^{\cdot}(CH_3)_2O^{\cdot} + Fe(III)$.

Das freie Radikal reagiert mit Fe (II) (k_{1o}), Monomeren (k_{1i}) und Hydroperoxyd (k_{1p}). Untersucht wurden die Reaktionen in Gegenwart wäßriger Lösungen von Acrylnitril, Acrylsäuremethylester und Methacrylsäuremethylester. Für k_{1p}/k_{1o}, in dem k_{1p} die Reaktionsgeschwindigkeit des Radikals mit dem Hydroperoxyd bedeutet, ergab sich 10 bei 40° und 4 bei 25°. Das freie Radikal gibt nach Reaktion mit den Monomeren ein polymeres Hydroperoxyd, das noch solange mit Fe(II) reagieren kann, wie das polymere Molekül noch in der wäßrigen Lösung verbleibt. Wird das Fe(II) mit Triäthylentetramin komplex gebunden, verläuft die Reaktion ähnlich wie mit Monohydroperoxyden. Diese Reaktion scheint gegen Änderungen des p_H weniger empfindlich zu sein als Umsetzungen mit Monohydroperoxyden.

A. Giller (Wiesbaden)

Restaino, A. J., R. B. Mesrobian, H. Morawetz, D. S. Ballantine, G. J. Dienes u. D. J. Metz (Polymer Research Institute, Polytechnic Institute of Brooklyn and Brookhaven National Laboratory, New York). **Die mit γ-Strahlen angeregte Polymerisation von kristallinen Monomeren.** (J. Am. Chem. Soc. **78**, 2939–2943, 1956.)

Beschrieben wird die Polymerisation von Acrylamid, Methacrylamid, Methylen-bis-acrylamid, Vinylcarbazol, Vinylstereat, Acrylsäure, Methacrylsäure, sowie Kalium-, Calcium- und Bariumacrylat;

die Polymerisation erfolgt im festen Zustand durch Bestrahlung mit Cobalt-60-γ-Strahlung. – Das Molekulargewicht des so entstehenden Polyacrylamids (bei niedrigem Umsatz) ist von der Strahlungsintensität und im Bereich von 20–65° C auch von der Polymerisationstemperatur unabhängig, während es mit steigender Energie der γ-Strahlung leicht zunimmt. Die Polymerisationsgeschwindigkeit ist linear von der Feldintensität abhängig und unabhängig von der Energie der Strahlung. Die Aktivierungsenergie beträgt 4,7 kcal/Mol. Wird Acrylamid bei — 179° bestrahlt, so bilden sich eingefrorene Radikale in ca. 10^{-4} molarer Konzentration. – Bei der Polymerisation von Vinylstearat zeigt die Temperaturabhängigkeit der Polymerisationsgeschwindigkeit und des Molekulargewichtes im Bereich des Schmelzpunktes einen diskontinuierlichen Verlauf.

Kristallines Maleinsäureanhydrid, Allylaminhydrochlorid und -pikrat, sowie Stilben polymerisieren nicht unter der Einwirkung von γ-Strahlen.

W. Krull (Berlin-Dahlem)

Gibbs, J. H. (American Viscose Corporation, Marcus Hook, Penn., USA). **Die Natur der Glas-Umwandlung in Polymeren.** (J. Chem. Phys. **25**, 185–186, 1956.)

Eine kurze Mitteilung theoretischen Inhalts; mit Hilfe der statistischen Thermodynamik wird eine mathematische Beziehung abgeleitet, welche die „Glas-Umwandlung" im Polymeren beschreibt.

W. Krull (Berlin-Dahlem)

Van der Hoff, B. M. E. (Polymer Corporation Ltd., Research Development Division, Sarnia, Ontario, Canada). **Über den Mechanismus der Emulsionspolymerisation von Styrol.** (J. Phys. Chem. **60**, 1250–1254, 1956.)

Die Smith-Ewart-Theorie über den Mechanismus der Emulsionspolymerisation, die eine konstante Polymerisationsgeschwindigkeit pro Partikel annimmt, gilt höchstens für Konzentrationen unterhalb 10^{14} Partikel/ml, denn bei der Untersuchung der Emulsionspolymerisation von Styrol unter Verwendung von fettsauren Kaliumseifen als Emulgatoren und von Cumolhydroperoxyd als Katalysator wurde gefunden, daß auch der Emulgator am Polymerisationsprozeß teilnimmt. Die Polymerisationsgeschwindigkeit pro Partikel Rp hängt mit der Partikelkonzentration N ($N = 5 \cdot 10^{14}$ bis $5 \cdot 10^{15}$/ml) durch die Beziehung $Rp = c \cdot N^{-0{,}83}$ zusammen, wobei c von der Konzentration und der Natur des Emulgators abhängt. Neuere Untersuchungen anderer Autoren über die Wachstumsgeschwindigkeit von Partikelgruppen führten zu dem Ergebnis, daß die Polymerisationsgeschwindigkeit pro Partikel der 0,83. Potenz des Volumens proportional ist. J. Rasper (Frankfurt a. M.)

Shiio, H. u. H. Yoshihashi (Chemical Institute, Faculty of Science, Nagoya University, Nagoya, Japan). **Bestimmung der Menge gebundenen Wassers mit einem Ultraschallinterferometer. II. Polyvinylalkohol und seine partiell substituierten Acetate.** (J. Phys. Chem. **60**, 1049–1051, 1956.)

Die Bestimmung der Ultraschallgeschwindigkeit in Lösungen von Polyvinylalkohol und seiner teilweise substituierten Acetate in Äthanol-Wassergemischen gestattet die Berechnung der gebundenen Wassermenge und der Kompressibilität der Moleküle. Aus den vom Verseifungsgrad und dem Äthanol-Wasser-Verhältnis abhängigen Resultaten wird geschlossen, daß die fast vollkommen verseiften Moleküle wegen ihrer OH-Radikale stark gequollen sind, während die mäßig verseiften wegen der hydrophoben Acetylradikale in Wasser erheblich komprimiert vorliegen.

J. Rasper (Frankfurt a. M.)

Wall, L. A., R. Harvey u. M. Tryon (National Bureau of Standards, Washington, D. C., USA). **Oxydativer Abbau von Styrol- und α-Deuterostyrolpolymeren.** (J. Phys. Chem. **60**, 1306–1311, 1956.)

Die photo-angeregte Oxydation von Polystyrol soll, wie aus der Ultraviolettadsorption geschlossen wird, in drei Stufen vor sich gehen. Während der U.V.-Bestrahlung werden zwei Hydroperoxydstrukturen in der Polymerenkette erzeugt, welche sich durch Nachstrahlung mit Aktivierungsenergien von 16 und 20–24 kcal/Mol unter Bildung zweier Komponenten zersetzen, von denen die eine allerdings aus einer cis-trans-Umlagerung herrühren kann. Dieser Schritt ist durch starke Adsorptionsbanden ausgezeichnet. Bei nachmaliger Belichtung treten dann verschiedene Reaktionen unter Bildung von Querverbindungen ein, die die U.V.-Adsorption verringern. Das Polystyrol soll hauptsächlich in der α-Position des Monomeren oxydiert werden, die entstehenden Hydroperoxyde aber extrem labil sein. J. Rasper (Frankfurt a. M.)

Chinai, S. N. und R. A. Guzzi (Plastics Res., Sect., Samuel Feltman Ammunitions Lab., Picatinny Ars., Dover, N. J., USA). **Poly-n-Butylmethacrylat. III. Die Eigenschaften verdünnter Lösungen, festgestellt durch Viskosität und Lichtstreuung.** (J. Polymer Sci. **21**, 417–426, 1956).

Nach der Emulsionsmethode hergestelltes Poly-n-butylmethacrylat wurde durch Fällung fraktioniert. Die Gleichungen für die Beziehung zwischen Viskosität und Gewichtsmittel-Molekulargewicht werden sowohl für den Fall eines idealen Lösungsmittels, Isopropanol, als auch für den Fall eines nicht-idealen Lösungsmittels aufgestellt. Die Wirkung der Größe der tragenden Gruppe (-methyl, -äthyl und n-butylester) auf den Ausdehnungsgrad der Makromoleküle in idealen Lösungsmitteln wird diskutiert. Es wurde gefunden, daß die Biegsamkeit des einzelnen Makromoleküls mit der Größe der hängenden Gruppen zunimmt. Man nimmt an, daß diese Resultate durch die kurzbereichige Interferenzwirkung des Lösungsmittelmoleküls auf den Grad der freien Rotation des Makromoleküls bedingt ist. E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

6. Experimentelle Methodik

a) Methoden und Geräte

Fuller, K. W. und D. H. Northcote (Dept. of Biochem., Univ. of Cambridge, England). **Eine Mikromethode zur Trennung und Bestimmung von Polysacchariden durch Zonenelektrophorese.** (Biochem. J. **64**, 657–663, 1956.)

Durch Zonenelektrophorese auf einem Seidenstreifen gelingt qualitativ die Trennung neutraler Polysaccharide. Bei einer 4-Komponentenmischung (à 100 μg) war die Rückgewinnung der Bestandteile zu 80% möglich. Eine qualitative Methode mit Glaspapier als Trägersubstanz und p-Anisidin als Spülreagens wird ebenfalls erwähnt. Die Wanderung neutraler Polysaccharide im elektrischen Felde ist an die Verwendung von Boratpuffer gebunden.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Kärkkäinen, V. J. u. G. Härtel (Helsinki). **Stärkehaltiges Filterpapier als Trägermedium für die elektrophoretische Trennung der Lipoproteide des Serums.** (Naturwiss. **43**, 373, 1956.) (5/8 S.)

In Ergänzung zur fraktionierten Fällung und zur Ultrazentrifugierung wird die Papierelektrophorese für die in der Arteriosklerosеforschung wichtige Auftrennung der Serumlipoproteide und anschließende Färbung mit Sudanschwarz empfohlen, wobei kleine Serummengen ausreichen und wenig Versuchsaufwand benötigt wird. Erforderlich ist allerdings die Vermeidung von Schleppenbildung, was durch Eintauchen der Papierstreifen in vorbereitete Stärkelösungen erreicht werden soll.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

Bird, G. R. u. E. R. Blout (Department of Chemistry, Rice Institute, Houston, Texas, USA). **Infrarot-Strömungsdichroismus.** (J. Chem. Phys. **25**, 798–799, 1956.)

Der Strömungsdichroismus von Lösungen von Poly-γ-Benzyl-L-Glutaminat wurde in einer modifizierten Infrarotadsorptionszelle mit Hilfe eines Silberchlorid-Polarisators untersucht. Die Ergebnisse bestätigen die α-Helix-Struktur dieses synthetischen Polypeptids und erlauben es, die Orientierung der verschiedenen adsorbierenden Dipole im Molekül zu berechnen. Die von Peterlin und Stuart entwickelte hydrodynamische Theorie der Strömungsorientierung wurde für den Strömungsdichroismus modifiziert. Die Änderung der optischen Dichte in einer beliebigen Richtung gestattet schon die vollkommene Beschreibung des Experiments. Der an sehr konzentrierten Lösungen und an solchen mit Proben hohen Molekulargewichts beobachtete Abfall des Dichroismus als Funktion der Zeit erlaubt die direkte Bestimmung des Rotationsdiffusionskoeffizienten. Die genauen Ergebnisse und die Beschreibung der Apparatur werden angekündigt. J. Rasper (Frankfurt a. M.)

Carlan, A. J. u. F. W. Paul (American Optical Company, Southbridge, Massachusetts, USA). **Brechungsindexmessungen im nahen Infrarot.** (Rev. Sci. Instr. **27**, 772–773, 1956.)

Der Ersatz des Teleskopokulars eines Guild-Watt-Präzisionsspektrometers durch einen Capehart-Farnsworth-IC-16-Infrarotbildumwandler erlaubt Brechungsindexmessungen für Wellenlängen bis zu 1,1 μ. Apparatur, Arbeitsweise und Justierung werden beschrieben. Die mit einem 60° Quarzprisma durchgeführten Messungen mit verschiedenen Wellenlängen von 0,546 μ bis 1,083 μ ergaben nur Abweichungen von bekannten Werten unter $2 \cdot 10^{-5}$. J. Rasper (Frankfurt a. M.)

Trautmann, R. (The Rockefeller Institute for Medical Research, New York, N. Y., USA). **Über eine neue Arbeits- und Auswertungstechnik zur Erleichterung der Schlierenanalyse bei der analytischen Ultrazentrifugierung.** (J. Phys. Chem. **60**, 1211–1217, 1956.)

Zur Vereinfachung der Schlierenanalyse werden folgende Änderungen der Arbeitsweise und Meßtechnik vorgeschlagen: 1. Zentrifugierung bei vorgegebener Temperatur, 2. Verwendung eines zweiteiligen Mittelstückes, 3. photographische Messung in vorbestimmten Zeitabschnitten der wahren Sedimentationszeit, 4. Verwendung eines zweidimensionalen Mikrometer-Komparators, 5. Ersatz des Schlierenmusters durch Tabellierung der entsprechenden Zahlen ihrer zweidimensionalen Koordinaten, 6. Auswahl der Meßpunkte des Schlierenmusters in bestimmten Abständen des Quadrats des Radius, 7. Anwendung eines die Koordinaten registrierenden Kalkulators. Die entsprechenden Gleichungen für a) die Konzentration an einem beliebigen Niveau, b) für das nach dem Archibaldschen Prinzip errechnete Molekulargewicht, c) für die wahre Grenzflächenposition, d) für die Sedimentationsgeschwindigkeit, e) für die Anfangskonzentration im wenigdispersen System und f) für die Verteilung der Sedimentationsgeschwindigkeiten im polydispersen System werden gegeben.

J. Rasper (Frankfurt a. M.)

Bahr, G. F., L. Carlsson u. Lomakka (Institute for Cell Research and Genetics, Karolinska, Institutet, Stockholm). **Abtastelektrometer für die Elektronenmikroskopie.** (Rev. Sci. Instr. **27**, 749–750, 1956.)

Es wird ein elektrometrisches Abtastmeßgerät zur direkten Bestimmung der Elektronenintensitäten in der Bildebene eines RCA-Elektronenmikroskops beschrieben, das im wesentlichen aus einer Sonde und dem Vorverstärker, dem mechanischen Trieb, dem Verstärker und dem automatisch registrierenden Anzeiger besteht. Das elektronische Schaltprinzip wird eingehend erläutert. Die Intensitätsmessungen können in vier Empfindlichkeitsstufen durchgeführt werden, der Gesamtbereich beträgt 10^{-12} bis 10^{-11} Amp. In den zehn Stufen der elektronenoptischen Vergrößerung wird ein lineares Auflösungsvermögen von 0,06 μ bis 0,92 μ erreicht. J. Rasper (Frankfurt a. M.)

Benson, G. C., E. D. Goddard u. C. A. J. Hoeve (Division of Pure Chemistry, National Research Council, Ottawa, Canada). **Adiabatisches Lösungs-Kalorimeter.** (Rev. Sci. Instr. **27**, 725 bis 727, 1956.)

In dem bereits früher (Rev. Sci. Instr. **26**, 477, 1956) beschriebenen Lösungskalorimeter wurde jetzt die Wasserkühlung um den, das aus rostfreiem Stahl bestehende Kalorimetergefäß umgebenden, evakuierten Zwischenraum durch eine elektrisch beheizte Kupferabschirmung ersetzt. Die Einstellzeit ist dadurch um den Faktor 10 erniedrigt und die Temperaturschwankung zwischen Kalorimeter und Umgebung von + 0,0002 auf + 0,0001° C verringert worden. Der Arbeitsbereich erstreckt sich von 10° auf 50°.

J. Rasper (Frankfurt a. M.)

Stegemann, H. (Mediz. Forsch.-Anst. d. Max-Planck-Ges., Biochem. Abt., Göttingen). **PVC-Papier als Trägermaterial bei der Elektrophorese.** (Naturwiss. **43**, 518, 1956.)

Besonders für Arbeiten auf dem Kohlehydratgebiet ist den bisherigem Trägermaterialien vorzuziehen Rhovylpapier 1001 Schleicher & Schüll, dessen Vorzüge und Eignung bei analytischen, mehr noch als bei präparativen Arbeiten dargelegt werden. H. H. Pfeiffer (Bremen.)

Edström, J.-E. (Dept. of Histology, Univ. of Goteborg, Schweden). **Trennung und Bestimmung von Purinen und Pyrimidin-Nukleotiden in Picogramm-Mengen.** (Biochim. Biophys. Acta **22**, 378 bis 388, 1956.)

Eine geeignete Methode zur quantitativen Bestimmung der Bestandteile von Ribonukleinsäure in solchen Mengen, wie sie sich innerhalb einer einzigen Zelle finden, wird beschrieben. Die Verbin-

dungen wurden durch Elektrophorese in einer spezialbehandelten Zellulosefaser voneinander getrennt. Hierauf erfolgte ihre quantitative Bestimmung im UV-Licht. Werden die RNS-Bestandteile in variierenden Anteilen angewandt, so ist quantitative Rückgewinnung möglich. Die Genauigkeit beträgt etwa ± 7% für die einzelne Verbindung.
E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Hellfritz, H. und H. Krämer (Lab. f. Lösungsm. u. Kunstst. d. Farbwerke Hoechst A. G., Frankfurt a. M.-Höchst). **Untersuchung makromolekularer Substanzen durch osmotische Messungen.** (Kunststoffe **46**, 450–459, 1956.)

Im Rahmen eines Übersichtsreferates (48 Literaturstellen) werden die Fehlerquellen osmotischer Arbeiten eingehend diskutiert. Dabei wird näher auf die einzelnen Quellen ihrer Entstehung eingegangen; sei es, daß sie durch die Konstruktion, Handhabung und Überwachung der Osmometer oder durch die Auswahl und Behandlung der Membran bedingt sind. Ferner wird zusammenfassend auf die wesentlichen Probleme hingewiesen, die mit Hilfe von osmotischen Messungen oder durch die Kombination dieser mit anderen Meßmethoden zu lösen sind. E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Thomson, G. (Scient. Dept., Natl. Gallery, Trafalgar Square, London, W. C. 2, England). **Test für die Verzweigung bei linearen Polymeren.** (Nature **178**, 807, 1956).

Beschreibung einer Methode zum Nachweis von Kettenverzweigungen in Gemäldefirnis auf papierchromatographischem Wege. Eine Substanzprobe wird dabei mit einigen Tropfen Lösungsmittel befeuchtet, das man dann durch einen Streifen aus Whatman-Papier aufsaugt. Der durch Verzweigung unlöslich gewordene Anteil des Firnis bleibt dabei zurück. E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Guthmann, K. (Düsseldorf). **Staubgehalt-Messung in Industriegasen. II. Teil.** (ATM Lieferung **248**, 195, 1956.) (4 S.)

Im Anschluß an das früher erschienene ATM-Blatt V 1286-6 vom Juni 1935 gleichen Titels wird erneut über den Stand berichtet.

Bei der Staubgehaltsmessung in Industriegasen handelt es sich grundsätzlich um eine Teilstromentnahme mit Bestimmung der abgesaugten Gasmenge, Filtration des im Gas enthaltenen Staubes sowie Wägung und Berechnung der spez. Staubmenge in 1 Nm^3 Gas oder Abgas. In der Praxis sind Staubmeßgeräte eingeführt, die mit Papierfiltern oder Filterhülsen, Baumwoll- oder Glasfaser-Filtersäcken, Watte, Glaswolle, Glasfritten, Asbest, hygroskopischen Salzen, Zucker, in Wasser löslichen Filtern und ähnlichen Filterstoffen arbeiten.

Insbesondere werden Staubmeßgeräte beschrieben, die der Arbeitsausschuß „Meßwesen" in der VDI-Fachgruppe für Staubtechnik entwickelt hat. Zur Verwendung gelangen lösliche und unlösliche Papierfilter. F. Peters (Hagen/W.)

7. Kunststoffe und Kautschuk

a) Polyplaste

Kuchenbuch, J. (Hamburg). **Die Chemie der glasfaserverstärkten Kunststoffe.** (VDI-Z. **98**, 829, 1956.) (6½ S.)

Unter den durch Glasfasern zu verstärkenden Kunststoffen nehmen besonders die sogenannten ungesättigten Polyesterharze einen breiten Raum ein. Sie werden als Lösung des eigentlichen Polyesters in einem polymerisierbaren Monomeren geliefert. Der Verarbeiter leitet dann durch Zusatz eines Katalysators den als Härtung bezeichneten Vorgang der Polymerisation ein. Die Ausgangsprodukte hierfür und die während der Polymerisation der glasfaserverstärkten Kunststoffe ablaufenden Reaktionen werden im einzelnen beschrieben, insbesondere wird bei der Herstellung der Polyester von Fumarsäure und Maleinsäure bzw. deren Anhydriden ausgegangen. Auch die sogenannten Oxydharze oder Äthoxylinharze haben eine gewisse Bedeutung für die Verarbeitung mit Glasfasern erlangt. Duroplaste und Thermoplaste sind für die Verstärkung durch Glasfasern weniger geeignet. F. Peters (Hagen/W.)

Blasius, E., E. Pittack und M. Negwer (Anorg.-Chem. Institut der Techn. Univers. Berlin-Charlottenburg). **Ionensiebe. Kapillareigenschaften verschieden vernetzter Anionenaustauscher auf Kunstharzbasis.** (Angew. Chem. **68**, 671–677, 1956.)

Die Untersuchung der Kapillareigenschaften von stark basischen Anionenaustauschern und stark sauren Kationenaustauschern läßt die deutliche Abhängigkeit der Trennbarkeit verschieden großer Ionen von der Porenweite und damit vom Vernetzungsgrad erkennen. Für Molybdän und Wolfram wurde eine Trennmethode ausgearbeitet, welche auf der Bildung von verhältnismäßig großen Borwolframationen beruht.
J. Rasper (Frankfurt a. M.)

Hoffmann, J. S., R. T. O'Connor, F. C. Magne und W. G. Bickford (Southern Regional Laboratory, New Orleans, Louisiana). **Die Reaktionen von Acrylnitril und Fumarsäuredinitril mit α- und β-Eleostearaten. Die Weichmachereigenschaften der n-Butylester dieser Addukte.** (J. Am. Oil Chem. Soc. **33**, 410–414, 1956.)

Der α- und der β-Eleostearinsäurebutylester werden mit den Dienophilen Acrylsäurenitril und Fumaronitril nach Diels-Alder zur Reaktion gebracht, wobei Umsetzungen von 87–91% erreicht werden. Die Dienophilen werden nur von trans-trans-Doppelbindungspaaren addiert; demzufolge entstehen aus dem α-Ester ein Fumaronitril- und 2 Acrylnitriladdukte und aus dem β-Ester, der 3 konjugierte trans-Zweifachbindungen enthält, jeweils doppelt soviele Addukte. Von den Addukten und den Dienophilen wurden die Infrarot- und die Ultraviolett-Adsorptionsspektren gemessen und ausgewertet.

Die Weichmachereigenschaften der Addukte wurden in Mischungen mit einem Mischpolymerisat aus Vinylchlorid und Vinylacetat geprüft und gegen DOP (Phthalsäure-di-2-äthylhexylester) und TCP (Trikresylphosphat) verglichen. Die Acrylnitriladdukte sind etwas weniger verträglich als die Fumaronitriladdukte, eignen sich jedoch gut als Sekundärweichmacher. Bei gleichzeitigem Einsatz der Acrylnitriladdukte und DOP oder TCP wird in Mischungen mit DOP dessen Flüchtigkeit verringert, während in Mischungen mit TCP der Modul erhöht und die Tieftemperatureigenschaften verbessert werden. A. Giller (Wiesbaden)

Teeter, H. M., E. J. Dufek, C. B. Coleman, C. A. Glass, E. H. Melvin und J. C. Cowan (Northern Utlization Research Branch, Agricultur Research Service, U. S. Department of Agriculture,

Peoria, Illinois). **Die Reaktionen von ungesättigten Fettalkoholen. I. Herstellung und Eigenschaften einiger Vinyläther.** (J. Am. Oil Chem. Soc. **33**, 399 bis 404, 1956.)

In Laborversuchen wurden verschiedene C_{18}-Fettalkohole durch Vinylierung mit Acetylen unter Normaldruck in alkalischem Medium in die entsprechenden Vinyläther übergeführt, wobei die günstigsten Reaktionsbedingungen (Reaktionstemperatur und -zeit und Katalysatormenge) ermittelt wurden. Einige der erhaltenen Vinyläther wurden mit verschiedenen Ionenkatalysatoren polymerisiert. Von den Alkoholen, Vinyläthern, den durch Hydrierung erhaltenen Äthyläthern und den polymeren Vinyläthern wurden Infrarotspektren aufgenommen. Weiterhin sind die Analysenmethoden zur Charakterisierung der Vinylgruppen verbessert worden. A. Giller (Wiesbaden)

8. Textilien und Faserstoffe

a) Natürliche Faserstoffe

Agster, A. (Staatl. Technikum für Textilindustrie, Reutlingen Wttbg.). **Die Einwirkung höherer Temperaturen auf natürliche und synthetische Faserstoffe.** (Melliand Text. Ber. **37**, 1338 bis 1344, 1956.)

Untersucht wurden von den synthetischen Fasern solche aus Viskose, Nitrocellulose, Perlon und PAN sowie Polyesterfasern (Diolen), von den natürlichen vor allem Wolle. Es wurde geprüft, welchen Einfluß hohe Temperaturen auf Fasern im trockenen, im feuchten Zustande (Wasserdampf) und bei Anwendung von Metallbädern hinsichtlich Reißfestigkeit, Bruchdehnung, Biegebeständigkeit und Polymerisationsgrad haben; im Fall der Viskosefaser wurden auch der Gehalt an Aldehyd- und Carboxylgruppen untersucht. Beim Erhitzen an der Luft wird als Reihenfolge der Temperaturbeständigkeit: Diolen – PAN-Faser – Viskosefaser - Perlon (beginnend mit der beständigsten Faser) gefunden, beim Erhitzen im Wasserdampf: PAN-Faser – Viskosefaser – Diolen – Perlon – Wolle, beim Erhitzen im Metallbad: PAN-Faser – Perlon – Viskosefaser – Wolle – Diolen. Auf eine chemische Umlagerung der PAN-Faser bei Temperaturen um 190° C wird hingewiesen.
A. Sippel (Freiburg i. Br.)

Woo, H. K., J. H. Dusenbury und J. H. Dillon (Textile Research Institute und Frick Chemical Laboratory, Princeton University, Princeton, N. J.). **Die Reaktion von Formaldehyd mit Zellulosefasern. I. Teil. Geschwindigkeit und Mechanismus der Reaktion** (Text. Res. J. **26**, 745–760, 1956.)

Baumwolle, Fortisan (verseifte Acetatstreckkunstseide) und Viskosefaser werden mit Formaldehyd im sauren Bereich (p_H-Werte: 2,0; 2,2 und 2,4) behandelt. Bei den höheren p_H-Werten spielt sich die Vernetzungsreaktion mit Formaldehyd hauptsächlich im amorphen Bereich der Fasern ab, beim niedrigsten p_H-Wert schließt sich an eine rasch verlaufende Reaktion in den amorphen Bereichen eine langsamer verlaufende im kristallinen Anteil an. Bei hohem kristallinen Anteil (Baumwolle) sind Geschwindigkeit und Ausmaß der Reaktion geringer als bei niedrigem. Trotz etwa gleich hohen kristallinen Anteils verläuft die Reaktion bei Fortisan rascher als bei Viskosefaser.
A. Sippel (Freiburg i. Br.)

Woo, H. K., J. H. Dillon und J. H. Dusenbury (Textile Research Institute und Frick Chemical Laboratory, Princeton University, Princeton, N. J.). **Die Reaktion von Formaldehyd mit Zellulosefaser. II. Teil: Mechanisches Verhalten.** (*Vgl. vorstehendes Referat!*) (Text. Res. J. **26**, 761–778, 1956.)

Elastizitätsmodul, Reißfestigkeit und Bruchdehnung werden bei Baumwolle, Fortisan und Viskosekunstseide in Form von Fasern, Garnen und Geweben in Abhängigkeit von der Formaldehyd-Behandlung und den Bedingungen dieser Behandlung (p_H-Wert usw.) untersucht. Bei Baumwolle war die Verschlechterung der textilmechanischen Eigenschaften im Fall der Formaldehydbehandlung stärker als bei einer nur sauren Behandlung, während bei Fortisan und insbesondere Viskosefaser das Gegenteil beobachtet wurde. Auf Fortisan hatte Salzsäure eine besonders ungünstige Wirkung. Die Verbesserungen der Knitterechtheit waren am besten bei Baumwolle, es folgte Fortisan und schließlich Viskosekunstseide. Zur Verbesserung der Knitterechtheit war ein besonders niedriges p_H, d. h. ein besonders hohes Ausmaß der Vernetzung erforderlich. A. Sippel (Freiburg i. Br.)

Creely, J. J., L. Segal und H. M. Ziifle (Southern Regional Research Laboratory, New Orleans, Louisiana). **Bestimmung des Betrags der Kristallitorientierung in Baumwollfasern mittels des registrierenden Röntgen-Beugungs-Spektrometers.** (Text. Res. J. **26**, 789–795, 1956.)

Es wird eine sowohl hinsichtlich der Genauigkeit wie hinsichtlich des Zeitaufwandes verbesserte Methode zur Bestimmung der Kristallitorientierung in Baumwollzellulose und verwandten Zellulosefasern beschrieben, welche auch keinen Dunkelraum benötigt. Die Methode benutzt die Winkelabhängigkeit der OO2-Sichel der Zellulose, und zwar wird anstelle des 40%-Winkels von Berkeley der Winkel der halben Intensität verwendet. Die erzielbare Genauigkeit beträgt 0,65° anstelle von 1° wie bei der üblichen Methode der photographischen Registrierung und photometrischen Auswertung der Röntgen-Faserdiagramme.
A. Sippel (Freiburg i. Br)

b) Synthetische Faserstoffe

Teszler, O. und H. A. Rutherford (Department of Textile Research, School of Textiles, North Carolina State College, Raleigh, N. C.). **Die Einwirkung von Kernstrahlung auf faserförmiges Material. I. Teil. Die Polyesterfaser Dacron.** (Text. Res. J. **26**, 796–801, 1956.)

Untersucht wurden Polyesterfasern (Dacron); die angewendete Strahlung war einerseits die (thermische) Neutronenstrahlung eines Kernreaktors, anderseits die Gammastrahlung von Kobalt — 60. Im ersten Fall wurde mittels Wasserkühlung die Temperatur bei 40° C gehalten, im letzteren wurden $5 \cdot 10^6$ bzw. 10^7 Röntgen-Einheiten benutzt. Der Schmelzpunkt blieb durch die Behandlung ungeändert, die Löslichkeit nahm etwas ab; der Betrag der kristallinen Anteile hatte keinen Einfluß auf das Ergebnis, wohl aber der Verstreckungsgrad. Die Vernetzungswirkung der Bestrahlung, welche (insbesondere zu Beginn der Behandlung) die Molekülspaltung überkompensierte und zu einer Erhöhung des Elastizitätsmoduls führte, war nämlich bei niedrigeren Verstreckungsgraden ausgeprägter als bei hohen, wobei sich das Verstreckverhältnis 2,5:1 und 3:1 als optimal erwies.
A. Sippel (Freiburg i. Br.)

16. Schmiermittel und Brennstoffe

Thornley, G. H. (Wakefield [C. C.] & Co., Ltd., 46, Grosvenor Street, London, W. 1). **Schmieröle und Additive.** (Erdöl und Kohle **9**, 606–613, 1956.)

Die rohen Mineralöle sind komplexe Gemische sehr vieler Kohlenwasserstoffverbindungen. Sie müssen von unerwünschten Komponenten raffiniert und zur Unterstützung in der Bewältigung recht unterschiedlicher Aufgaben mit wirksamen chemischen Hilfsstoffen (Additives) versehen werden. Zu deren Erprobung sind genau festgelegte Motorenteste entwickelt worden. Aus der Vielzahl der Additive sollten als wichtigste die folgenden genannt werden:

Oxydationsinhibitoren, öllösliche, organische Schwefel-Phosphor-Verbindungen, deren Wirksamkeit auf der Zerstörung organischer Peroxyde beruht. Detergentien zur Verhinderung der Ablagerung fester organischer Stoffe, meist Metallsalze von hochmolekularen Paraffinen oder Aromaten. Viskositätsindexverbesserer sind viskose, langkettige Polymere, die bei tiefen Temperaturen kolloide Dispersionen bilden, bei höheren in Lösung gehen. Als Stockpunkterniedriger werden aromatische Paraffinwachs-Kondensationsprodukte oder Polymethacrylatester verwandt, die durch Filmbildung das Zusammenwachsen der Paraffinkristalle verhindern. Eine große Zahl weiterer Additives werden den Schmierölen als Druckfestigkeitsverbesserer, Rostschutzmittel und als Höchstdruck-Additive (Hypoid-Additive) zugesetzt.

J. Rasper (Frankfurt a. M.)

Aries, R. S. und A. P. Sachs (R. S. Aries & Associates, Consulting Engineers and Economists, 270 Park Avenue, New York 17, N. Y., USA.) **Chemische Produkte als Zusätze zu Schmierölen.** (Erdöl und Kohle, **9**, 775–778, 1956.)

Die Anforderungen an Schmierölzusätze werden diskutiert. Es wird ein Überblick gegeben über die verschiedenen Gruppen, die nach ihrer Wirkung eingeteilt werden in Stockpunktverbesserer, V. I.-Verbesserer (V. I. = Viskositätsindex), Antioxydationsmittel, Dispergiermittel und Detergentien, Rostschutzmittel, „Oiliness"-Mittel und Hochdruckschmierölzusätze. Den Abschluß bildet eine kurze Besprechung der Marktlage und eine Auswahl der Hersteller von Schmierölzusätzen und ihrer Produkte in Großbritannien und USA.

G. Reske (Frankfurt a. M.)

von Gaertner, H. R. und H. Kroepelin (Amt für Bodenforschung, Hannover, Wiesenstraße 1). **Petrographische und chemische Untersuchungen am Posidonienschiefer Nordwestdeutschlands. II. Untersuchungen über die organische Substanz des Posidonienschiefers.** (Erdöl und Kohle **9**, 680–682, 1956.)

Bei der Isolierung der organischen Substanz des Posidonienschiefers haben sich wegen deren weitgehenden Unlöslichkeit mechanische Methoden bewährt. Das beste Ergebnis lieferte die Aufmahlung des Schiefers unter Stickstoff mit nachfolgender Elektrophorese. Die nach dem Ergebnis der Elementaranalyse aufzustellende stöchiometrische Formel lautet sowohl für diese mechanisch gewonnene Fraktion als auch für die wenigen, durch Lösungsmittelextraktion erhaltenen Anteile $C_1H_{1,4}O_{0,2}$. Damit wäre die organische Substanz des Posidonienschiefers in der Inkohlungsreihe zwischen erdiger Braunkohle und Flammkohle einzureihen. Bemerkenswert ist das Auftreten relativ großer Mengen Kieselsäure in der angereicherten organischen Substanz. Das Vorkommen von Aminosäuren in Posidonienschiefern konnte einwandfrei nachgewiesen werden, bisher wurden papierchromatographisch neunzehn Aminosäuren gefunden.

J. Rasper (Frankfurt a. M.)

18. Netz-, Wasch- und Reinigungsmittel

Osipow, L., F. D. Snell, W. C. York u. A. Finchler (Foster D. Snell, Inc., 29 West 15th St., New York 11, N. Y.). **Herstellungsmethoden für Fettsäureester von Saccharose.** (Ind. Eng. Chem. **48**, 1459–1462, 1956.)

Die Herstellung der Mono- und Difettsäureester von Saccharose durch Umesterung der Fettsäuremethylester sowie die Reinigung der Produkte wird beschrieben.

H. Lange (Düsseldorf)

Osipow, L., F. D. Snell, D. Marra u. W. C. York (Foster D. Snell, Inc., 29 West 15th St., New York 11, N. Y.). **Oberflächenaktivität von Monoestern - Fettsäureester von Saccharose.** (Ind. Eng. Chem. **48**, 1462–1464, 1956.)

Die Oberflächenspannungen wäßriger Lösungen verschiedener Monofettsäureester von Saccharose sowie ihre Grenzflächenspannungen gegen Mineralöl sind mit denen, die man bei Lösungen der üblichen Waschmittel beobachtet, vergleichbar. Das Netz- und Schaumvermögen dieser Ester ist mäßig. Hingegen sind sie gute Waschmittel und ausgezeichnete Emulgatoren, die wegen ihrer geringen Toxizität auch für pharmazeutische Zwecke und zur Verwendung in Lebensmitteln geeignet erscheinen.

H. Lange (Düsseldorf)

19. Industrielle Verfahrenstechnik

Benedek, P. u. L. Szepesy (Veszprem, Ungarn, Hovirag telep 2/b.). **Gewinnung von reinem Acetylen aus Gasgemischen mit niedrigem Acetylengehalt durch kontinuierliche Gaschromatographie.** (Erdöl und Kohle **9**, 593–597, 1956.)

Die kontinuierliche Trennung von Gasen durch selektive Adsorption an Aktivkohle (Hypersorption) wird bereits vielfach zur Gewinnung mäßig konzentrierter Komponenten aus Vielstoff-Gasgemischen angewandt. Aus dem Endgas der Methanoxydation kann dabei nicht nur reines Acytelen (Anteil am Gesamtgas 6–8%), sondern darüber hinaus reines Kohlendioxyd (4–6%) gewonnen werden. In einer in vier Abschnitte eingeteilten Kolonne werden an pneumatisch geförderter Aktivkohle die beiden Gase adsorbiert und im Rektifizierabschnitt getrennt. Die für die kontinuierliche Gaschromatographie interessierenden Parameter, die in Laboratoriumsversuchen erarbeitet wurden, und die optimalen Betriebsbedingungen sind angegeben. Auf Grund der gewonnenen Erfahrungen wird die Lösung weiterer Probleme bei der Verarbeitung von Industriegasen in Aussicht gestellt.

J. Rasper (Frankfurt a. M.)

Für die Schriftleitung verantwortlich: Für Originalarbeiten Prof. Dr. F. H. Müller, Marburg/Lahn und für Referate und Berichte Prof. Dr. Joachim Stauff, Frankfurt/M.
Anzeigenverwaltung: Dr. Karl Niedermeyer, Frankfurt a. M.-West, Georg-Speyer-Straße 76
Verlag von Dr. Dietrich Steinkopff, Darmstadt, Holzhofallee 35
Satz und Druck: Ifi-Druck, Werk- und Kunstdruck-GmbH., Mainz

MITTEILUNGEN
DER
KOLLOID-GESELLSCHAFT

Vorsitzender: Prof. Dr. H. Erbring-Köln
Geschäftsstelle: Köln-Brück, Wiehler Str. 7, Tel. 873533
Zahlungen erbeten an: Kolloid-Gesellschaft e. V., Köln-Brück, Postscheckkonto Dortmund Nr. 82473

Neue Folge Nr. 24 März 1957

XVIII. Wissenschaftliche Hauptversammlung am 26. und 27. September 1957 in Bad Oeynhausen

Hauptthema unserer Tagung ist:

„Kolloidchemie makromolekularer Naturstoffe"

Wir bitten den Tagungstermin schon jetzt vorzumerken, da wir uns freuen würden, viele unserer Mitglieder als Tagungsteilnehmer begrüßen zu können.

Einzelvorträge können beim Vorsitzenden der Gesellschaft, Prof. Dr. H. Erbring, Köln-Brück, Wiehler Str. 7, bis zum 1. Juli 1957 angemeldet werden.

In den nächstfolgenden K. G.-Mitteilungen werden wir Weiteres zum Tagungsablauf berichten.

Ehrungen

Prof. Dr. Dr. h. c. A. Stoll, Basel, Sandoz-A. G., Präsident der Internationalen Union für Reine und Angewandte Chemie, wurde der Dr. h. c. der Fakultät für Medizin und Pharmazie der Universität Toulouse verliehen.

Prof. Dr. E. Thilo, Direktor d. Inst. für Anorg. Chemie der Deutschen Akademie der Wissenschaften zu Berlin, wurde in Anerkennung seiner hervorragenden Arbeiten auf dem Gebiet der hochpolymeren anorganischen Verbindungen, insbes. auf dem Gebiet der Silikate und der kondensierten Phosphate, die Clemens-Winkler-Medaille verliehen.

Prof. Dr. Ing. Dr. rer. nat. h. c. K. Winnacker, Vorsitzender des Vorstandes der Farbwerke Hoechst, wurde zum Ehrenmitglied der französischen Société de Chimie Industrielle ernannt.

Geburtstage

Prof. Dr. H. Braune, ehem. Ordinarius für Physikal. und Elektrochemie an der T. H. Hannover, feierte am 2. Dezember 1956 seinen 70. Geburtstag.

Prof. Dr. C. Drucker, ehem. ao. Prof. für Physikalische Chemie an der Universität Leipzig, jetzt Uppsala-Schweden, Schüler von Wilhelm Ostwald, feierte am 24. November 1956 seinen 80. Geburtstag.

Ernennungen, Berufungen, Verschiedenes

M. v. Ardenne, Dresden, wurde der Titel „Professor für elektrotechnische Sonderprobleme der Kerntechnik" durch die T. H. Dresden verliehen.

Dr. Ing. H. Barwich-Dresden, Direktor des Zentralinstituts für Kernphysik, wurde zum Professor mit Lehrauftrag für Spezialgebiete der Kerntechnik an der T. H. Dresden ernannt.

Prof. Dr. E. W. Becker, Oberassistent am Physikal. Inst. der Universität Marburg/Lahn, erhielt einen Ruf als Extraordinarius auf den neu errichteten Lehrstuhl für angewandte Kernphysik der Universität Köln. Die Reaktor-Gesellschaft Karlsruhe bot Prof. Becker die Leitung eines Forschungsinstituts für Isotopentrennung in Karlsruhe an.

Prof. Dr. W. Grassmann, Direktor des M.P.I. für Eiweiß- und Lederforschung in München, wurde zum Honorarprofessor für Organische und Biochemie in der Naturwiss. Fakultät der Universität München ernannt.

Prof. Dr. A. Lissner, Freiberg/Sa., wurde zum Direktor des neugegründeten Deutschen Brennstoffinstituts in Freiberg ernannt, zu seinem Stellvertreter Prof. Dr. Rammler dortselbst.

Prof. Dr. K. Hess, Honorarprofessor an der T. H. Hannover, hat auf Einladung der Akademie der Wissenschaften der UdSSR an der IX. Konferenz über Chemie und Physik der hochmolekularen Verbindungen in Moskau teilgenommen und einen Gastvortrag über die Ultratextur natürlicher und synthetischer hochmolekularer Stoffe gehalten.

Prof. Dr. F. Lynen, o. ö. Professor für Biochemie an der Universität München und Direktor des Instituts für Zellchemie in der M. P. G. wurde zum planm. o. Prof. in der Naturwiss. Fakultät der Universität München ernannt.

Prof. Dr. E. Waldschmidt-Leitz, mit der Wahrnehmung einer ordentlichen Professur für Biochemie an der T. H. München beauftragt, hat die Leitung der chem. Abteilung des Staatl. Forschungsinstituts für Strahlenschutz in Heiligenberg Kr. Überlingen (Baden) aufgenommen.

Prof. Dr. K. Wirtz, M. P. I. für Physik in Göttingen, hat einen Ruf auf das Ordinariat für Reaktortechnik an die T. H. Karlsruhe erhalten.

Prof. Dr. K. E. Zimen, Institut für Kernchemie Göteborg, hat einen Ruf auf das neu geschaffene Ordinariat für Kernchemie an der Techn. Univers. Berlin-Charlottenburg und zum Direktor des Chem. Inst. des im Aufbau befindlichen Inst. für Kernforschung, Berlin, erhalten und angenommen.

Verstorben

Prof. Dr. F. G. Donnan, London, ehem. Prof. für Chemie am Univers. Coll. London, Schüler von Wilhelm Ostwald, vielfacher Ehrendoktor, Mitglied unserer Gesellschaft, bes. bek. durch Arbeiten über die Gibbssche Phasenregel sowie die Theorie von Membrangleichgewichten (Donnan-Gleichgewichte), verstarb am 16. Dezember 1956 im Alter von 86 Jahren.

Prof. Dr. Paul Walden, o. Prof. emer. an der Universität Tübingen, ist am 22. Januar 1957 in seinem Alterssitz Gammertingen in dem hohen Alter von 93 Jahren verschieden. Als Schüler Wilhelm Ostwalds hat Walden die damals erst entstehende physikalische Chemie und Elektrochemie wesentlich gefördert. Seine Untersuchungen des elektrischen Leitvermögens wässeriger und nichtwässeriger Lösungen und ihrer dissoziierenden Kräfte führten 1906 zur „Waldenschen Regel" und zu vielen heute noch grundlegenden Erkenntnissen.

Neue Mitglieder

Dr. Horacio E. Bergna, 1246 Prospect Dr. (Kynlyn), Wilminton 3, Delaware, USA.

Prof. Dr. G. Briegleb, Würzburg, Markusstr. 9–11.

Dr. Ing. Ant. Novotný, Komárov u Hořovic 123. ČSR.

Ing. Chemiker Kurt Rehnelt, Düsseldorf-Holthausen, Itterstr. 9.

Termine

8.–12. April

International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC) and International Congress on SURFACE ACTIVITY.
Gas Liquid and Liquid Liquid Interface; Solid Gas Interface; Corrosion Solid, Solid Interface; Cell. Water Interface, Chromatography (including vapor phase); Electrical Phenomena.
Ort: London.

11.–12. April

Chemische Gesellschaft.
Symposium über das Wasser-Abwasser-Problem.
Ort: Eisenach.

16.–17. April

Deutsches Kuratorium für Aerosol-Forschung.
3. Aerosol-Kongreß.
Ort: Bad Lippspringe.

23.–26. April

Deutsche Gesellschaft für Ernährung.
4. Jahrestagung.
Ort: Mainz.

24.–26. April

Arbeitsgemeinschaft Getreideforschung.
Stärke-Tagung.
Ort: Detmold.

16.–18. Mai

Chemiedozenten-Tagung.
Ort: Rostock.

21.–23. Mai

Deutsche Glastechnische Gesellschaft.
31. Glastechnische Tagung.
Ort: Frankfurt/Main.

30. Mai – 2. Juni

Deutsche Bunsen-Gesellschaft.
56. Hauptversammlung mit dem Thema *Theorie und Experimente zum Problem der chemischen Bindung.*
Ort: Kiel.

30. Mai – 1. Juni

Deutsche Keramische Gesellschaft e. V.
Jahrestagung 1957.
Ort: Kassel.

25.–28. Juni

Verein der Zellstoff- und Papier-Chemiker und -Ingenieure.
Hauptversammlung.
Ort: Heidelberg.

Für den Inhalt verantwortlich: Prof. Dr. H. Erbring, Köln-Brück, Wiehler Straße 7

Mitarbeiter-Bedingungen:

Manuskript von **Originalbeiträgen** und **wissenschaftlichen Kurzberichten** sind zu senden an:
Prof. Dr. F. H. Müller, Marburg/Lahn, Calvinstr. 14.
Berichte, Sammelreferate und **Referate** an:
Prof. Dr. J. Stauff, Bad Soden (Taunus), Waldstr. 25a.
Patentberichte an:
Prof. Dr. Dr. J. Reitstötter, München 15, Pettenkoferstr. 21.
Rezensionsexemplare und **sonstige redaktionelle und geschäftliche Mitteilungen** an:
Verlag Dr. Dietrich Steinkopff, Darmstadt, Holzhofallee 35.

Der Eingang der Manuskripte wird umgehend bestätigt. Ihr Inhalt muß — außer im Fall der Berichte — unveröffentlicht sein. Die Verantwortung für den Inhalt tragen die Autoren selbst.
Eine Honorierung findet nicht statt, außer bei angeforderten Sammelreferaten und Tagungsberichten.
75 Sonderdrucke erhalten die Autoren frei, weitere Exemplare auf ausdrücklichen Wunsch gegen Berechnung.
Die Manuskripte müssen leserlich und einseitig mit Schreibmaschine abgefaßt sein. In Fällen, bei denen zur Vermeidung langer Korrekturfristen (Übersee) die Korrektur von der Redaktion erledigt werden soll, ist zweckmäßigerweise das Manuskript im Doppel einzusenden. Eine kurze Zusammenfassung ist anzufügen. Abbildungen sind mit Legenden zu versehen und als klischierfähige Zeichnungen einzureichen, in denen die Beschriftung mit weichem Bleistift eingetragen ist. Formeln bitte deutlich schreiben, insbesondere griechische Buchstaben und Indices. Die Zahl der Abbildungen und Tabellen ist auf das unbedingt Notwendige zu beschränken.
Nicht diesen Bedingungen entsprechende Manuskripte werden zurückgesandt.
Für Literaturangaben gelten die üblichen Regeln. Literaturverzeichnis ist am Schluß zusammenzufassen.
Wissenschaftliche Kurzberichte (Umfang bis zu 2 Schreibmaschinenseiten) erscheinen im allgemeinen innerhalb eines Monats.
Der Verlag behält sich das ausschließliche Recht der Vervielfältigung und Verbreitung der in dieser Zeitschrift erscheinenden Originalarbeiten während der gesetzlichen Frist vor. Es ist ferner ohne ausdrückliche Genehmigung des Verlages nicht gestattet, Photokopien, photographische Vervielfältigungen, Mikrofilme u. ä. von der Zeitschrift, von einzelnen Beiträgen, oder von Teilen daraus anzufertigen. Die Kosten für nachträgliche Autorenkorrekturen erreichen häufig ein für den Verlag untragbares Maß. Autorenkorrekturen-Kosten können daher nur bis zu einem Betrag von 10% der gesamten Satzkosten vom Verlag getragen werden. Darüber hinaus entstehende Autorenkorrekturen werden dem Autor in Rechnung gestellt.

Geschäftliche Bedingungen:

Die Kolloid-Zeitschrift erscheint monatlich in 1 Heft zu 96 Druckseiten, 2 Hefte bilden einen Band. Preis des Bandes DM 24,—. Jährlich erscheinen 6 Bände. Die Mitglieder der Kolloid-Gesellschaft erhalten die Kolloid-Zeitschrift zum Vorzugspreis mit 20% Ermäßigung. Die Zeitschrift wird automatisch zur Fortsetzung weiter geliefert, sofern nicht vier Wochen vor Schluß des Berechnungszeitraumes eine Abbestellung vorliegt. Die Zeitschrift ist durch alle Buchhandlungen des In- und Auslandes sowie durch den Verlag zu beziehen. — Alle geschäftlichen Mitteilungen werden an den **Verlag Dr. Dietrich Steinkopff, Darmstadt, Holzhofallee 35,** Telefon 2966, erbeten. Schriftverkehr betr. Anzeigen ist direkt mit der **Anzeigenverwaltung Dr. Karl Niedermeyer, Frankfurt a. M.-West,** Georg-Speyer-Straße 76, Fernruf 775036 (Postscheckkonto Frankfurt a. M. 19383) zu führen.

Zahlungen für den Verlag Dr. Dietrich Steinkopff, Darmstadt, können auf nachstehende Konten geleistet werden: Postscheckkonto Frankfurt/M. Nr. 95697, Süddeutsche Bank Darmstadt Nr. 46626

Abkürzung des Titels dieser Zeitschrift für Literaturnachweise: Kolloid-Z.

FILED IN STACKS

Demnächst erscheint:

Biochemie der Ernährung

Von Prof. Dr. Dr. **K. Lang**
Direktor des Physiologisch-Chemischen Universitätsinstitutes Mainz

(Beiträge zur Ernährungswissenschaft, Band 1)

Etwa XVI, 360 Seiten mit 9 Abbildungen. 1957. Ganzln. ca. DM 38,—

Aus dem Inhalt:

I. Einleitung

II. Kohlenhydrate

1. Stärke
2. Saccharose
3. Laktose
4. Fruktose
5. Zellulose und andere unverwertbare Polysaccharide

III. Fette

1. Verdauung, Resorption und Ausnutzung
2. Ernährungsphysiologische Bedeutung
3. Die essentiellen Fettsäuren

IV. Cholesterin

V. Eiweiße

1. Ausnutzung
2. Das absolute N-Minimum
3. Das Bilanzminimum
4. Die biologische Wertigkeit der Proteine
5. Die essentiellen Aminosäuren
6. Die Ergänzung von Proteinen
7. Die Aminosäureimbalanz
8. Der Eiweißmangel
9. Die wünschenswerte Höhe der Eiweißzufuhr
10. Parenterale Ernährung mit Eiweiß und Aminosäuren

VI. Mineralstoffe

1. Allgemeines
2. Wasser
3. Ernährung und Säure-Basen-Gleichgewicht
4. Natrium
5. Kalium
6. Kalzium
7. Mineralstoffwechsel des Knochens
8. Magnesium
9. Chlor
10. Phosphorsäure
11. Polyphosphate

VII. Spurenelemente

1. Allgemeines
2. Eisen
3. Kupfer
4. Zink
5. Kobalt
6. Mangan
7. Molybdän
8. Aluminium
9. Fluor
10. Jod

VIII. Vitamine

1. Allgemeines
2. Vitamin A
3. Vitamin D
4. Tokopherole (Vitamin E)
5. Vitamin K
6. Thiamin
7. Riboflavin
8. Nikotinsäure
9. Gruppe der B_6-Vitamine
10. Pantothensäure
11. Inosit
12. Cholin
13. Biotin
14. Folsäuregruppen
15. Vitamin B_{12}
16. Askorbinsäure
17. Antivitamine

Schrifttum

Sachverzeichnis

VERLAG VON DR. DIETRICH STEINKOPFF · DARMSTADT